

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Sección de Ingeniería Química



TRATAMIENTO DE AGUAS MEDIANTE
HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA.
ELIMINACIÓN DE 4-CLOROFENOL.

Elena Díaz Nieto

Madrid, 2009

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Sección de Ingeniería Química



Tratamiento de Aguas Mediante
Hidrodecloración Catalítica.
Eliminación de 4-clorofenol.

MEMORIA

que para optar al grado de

Doctor con Mención Europea

presenta

Elena Díaz Nieto

Madrid, Julio de 2009

D. Ángel Fernández Mohedano, Profesor Titular de Universidad y D. José Antonio Casas de Pedro, Profesor Titular de Universidad, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: "Tratamiento de aguas mediante hidrodecloración catalítica. Eliminación de 4-clorofenol", presentado por Dña. Elena Díaz Nieto, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid, a 15 de junio de dos mil nueve.

Ángel Fernández Mohedano

José Antonio Casas de Pedro

"Be the change you want to see in the world"

Mahatma Gandhi

***Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas
que de una u otra manera han contribuido al desarrollo de esta
Tesis Doctoral.***

Quisiera dar las gracias de una manera especial al Dr. Ángel Fernández Mohedano y al Dr. José Antonio Casas de Pedro por brindarme la oportunidad de trabajar en este grupo de investigación. Gracias por su interés y su constante dedicación, por su gran ayuda en el trabajo diario en el laboratorio y en la elaboración de esta Memoria, gracias a sus consejos, discusiones, orientaciones y revisiones, ha sido posible llevar a cabo la finalización de este trabajo.

En particular, quisiera agradecer al Dr. Juan José Rodríguez su inestimable apoyo y colaboración, su espíritu crítico y sus valiosas aportaciones.

Mención especial se merecen mis compañer@s de la Sección Departamental de Ingeniería Química de la UAM, con quienes desde hace más de cinco años he compartido buenos y mejores momentos, siempre dispuestos a echar una mano, a participar activamente en los problemas surgidos día a día en el laboratorio y a disfrutar de unas risas. Es un placer trabajar con vosotr@s. Gracias Zah, el saber que siempre estás ahí me facilita mucho las cosas. Gracias Luisa, por brindarme tu apoyo desde el primer día. Gracias Juan, por hacerme ver mis oportunidades, por no permitir que me relaje. Gracias Víctor, por los momentos buenos y los menos buenos, por esas conversaciones con tanta ironía que han hecho más llevadera la escritura de esta Tesis. Gracias Ángel, ha sido un honor compartir mis primeros pasos contigo. Gracias a ese grupo del C-VI, a las nuevas generaciones, por desprender tanta energía, gracias por los ánimos. Gracias Luis, por tener todo siempre tan disponible.

A los servicios comunes de investigación, SIdI, SEGAINVEX, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC). Gracias Ana y Ana, por vuestra colaboración e interés, por tener siempre un ratillo para dedicarme.

Al Grupo de Ingeniería de la Reacción Química de la Universidad Heriot-Watt (Edimburgo). Gracias Dr. Keane por darme la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación. Gracias Santi y Fer, por la inmejorable acogida y por el excelente trato personal.

En especial, quisiera dar las gracias a mi familia. A mis padres, Carlos y Loli, por su apoyo incondicional, por las facilidades que me han dado para llegar hasta aquí, por su interés por mí día a día y por transmitirme que todo lo que se consigue con esfuerzo tiene más valor. A Lola, por enseñarme que no se pueden perder oportunidades, que se puede con todo. A mi tía Merche, a mi tío José y a mis primas Merche y Pepi, por confiar tanto en mí. A mis abuelos, siempre tan orgullosos de su nieta. Gracias Melitona, has sido mi sol.

A mi segunda familia, mis niñas, Inma, Aida, Puri, Raquel, Inmi y Leyre, me habéis hecho el mejor regalo, el saber que puedo contar con vosotras para todo. Desde hace muchos años he disfrutado de nuestros paseos por el parque, saliendo de fiesta, haciendo deporte, recorriendo mundo, preparando fiestas sorpresa e incluso una boda, charlando de ilusiones, proyectos, meteduras de patas y como no de ifenol!. Gracias.

A Pablo, por creer tanto en mí. Gracias por tu dulzura, tu cariño, tu comprensión, tu compañía, por quererme tal como soy, gracias, porque tú me completas.

La realización del presente trabajo ha sido posible gracias al apoyo económico prestado a través de los proyectos REMTAVARES (S-0505/AMB/0395) y CONSOLIDER-INGENIO 2010 (CSD2006-0044), de la Comunidad de Madrid y del Ministerio de Educación, respectivamente, y a la concesión de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI 2005) cofinanciada por la Comunidad de Madrid y el Fondo Social Europeo.

INDICE

ÍNDICE

OBJETO Y ALCANCE DEL TRABAJO	1
RESUMEN	7
ABSTRACT	17
1. INTRODUCCIÓN	23
1.1. COMPUESTOS AROMÁTICOS CLORADOS: CLOROFENOLES	27
1.2. TRATAMIENTOS PARA EFLUENTES ACUOSOS CON COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS	30
1.2.1. Adsorción	31
1.2.2. Extracción líquido-líquido	34
1.2.3. Tratamiento biológico	35
1.2.4. Oxidación química	36
<i>1.2.4.1. Oxidación húmeda</i>	36
<i>1.2.4.2. Oxidación supercrítica</i>	38
<i>1.2.4.3. Oxidación avanzada</i>	38
1.2.5. Métodos sonoquímicos	47
1.2.6. Métodos de reducción con agentes reductores distintos al H₂	47
1.3. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA	50
1.3.1. Hidrodecloración catalítica de compuestos organoclorados en fase acuosa	54
1.3.2. Catalizadores	67
1.3.3. Estudios cinéticos	75
2. MATERIALES Y MÉTODOS	79
2.1. CATALIZADORES	81
2.1.1. Catalizadores comerciales	81
2.1.2. Catalizadores preparados en el laboratorio	82
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	83
2.2.1. Análisis de la estructura porosa	85
2.2.2. Determinación del contenido de metal	85
2.2.3. Análisis elemental	86
2.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	87
2.2.5. Desorción térmica programada (TPD)	88
2.2.6. Reducción térmica programada (TPR)	90

2.2.7. Análisis morfológico mediante microscopia electrónica de barrido (SEM)	90
2.2.8. Análisis morfológico mediante microscopia electrónica TEM y STEM	91
2.3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA	92
2.3.1. Experimentación en discontinuo	92
2.3.1.1. Procedimiento experimental	94
2.3.2. Experimentación en continuo	95
2.3.2.1. Procedimiento experimental	97
2.4. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS	98
2.4.1. Cromatografía de gases con detector de masas	98
2.4.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama	101
2.4.3. Cromatografía líquida de alta resolución	102
2.4.4. Cromatografía iónica	103
2.4.5. Analizador de carbono orgánico total	104
2.4.6. Sistema de medida de la ecotoxicidad	105
2.5. MATERIALES	108
2.6. TRATAMIENTO DE DATOS	109
3. ESTUDIOS PRELIMINARES: SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	113
3.1. CONSIDERACIONES INICIALES	116
3.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA	118
3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR	121
3.4. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN	123
3.5. EFECTO DE LA PRESIÓN	125
3.6. EFECTO DEL CAUDAL DE HIDRÓGENO	126
3.7. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE REACTIVO	128
3.8. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	129
4. HIDRODECLORACIÓN DE 4-CLOROFENOL CON CATALIZADORES DE Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ Y Rh/Al₂O₃, EN UN REACTOR CESTA OPERANDO EN SEMICONTINUO	131
4.1. EFECTO DE LA FASE ACTIVA	133
4.2. ESQUEMA DE REACCIÓN	137

4.2.1. Catalizador de Pd/Al ₂ O ₃	137
4.2.2. Catalizador de Pt/Al ₂ O ₃	139
4.2.3. Catalizador de Rh/Al ₂ O ₃	142
4.3. ESTUDIO CINÉTICO	144
4.3.1. Estudio de las limitaciones por transferencia de materia ..	145
4.3.1.1. Velocidad de transporte de la etapa de difusión externa	147
4.3.1.2. Velocidad de transporte de la etapa de difusión interna	155
4.3.2. Modelo cinético	157
4.3.2.1. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Pd/Al ₂ O ₃	159
4.3.2.2. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Pt/Al ₂ O ₃	162
4.3.2.3. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Rh/Al ₂ O ₃	164
4.3.3. Evaluación del comportamiento de los catalizadores de Pd/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ y Rh/Al ₂ O ₃	167
5. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL EN UN REACTOR CESTA OPERANDO EN CONTINUO	171
5.1. ESTUDIO DE LA FLUIDODINÁMICA DEL SISTEMA	174
5.2. ENSAYOS DE REACCIÓN EN OPERACIÓN EN CONTINUO	178
5.2.1. Ensayos de estabilidad	179
5.2.1.1. Estabilidad de los catalizadores de Pd y Rh soportados sobre Al ₂ O ₃	179
5.2.1.2. Estabilidad de los catalizadores de Pd y Rh soportados sobre carbón activo	189
5.2.1.3. Determinación de la ecotoxicidad	200
5.3. ESTUDIO CINÉTICO	202
5.3.1. Estudio de las limitaciones por transferencia de materia ...	202
5.3.1.1. Velocidad de transporte de la etapa de difusión externa	203
5.3.1.2. Velocidad de transporte de la etapa de difusión interna	207
5.3.2. Modelo cinético	208
5.3.2.1. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Pd/Al ₂ O ₃	209
5.3.2.2. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Pd/CA	212
5.3.2.3. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Rh/CA	215
5.3.3. Comparación de la efectividad de los catalizadores en la hidrodechloración de 4-clorofenol	217
5.3.4. Determinación de la energía de activación de la reacción de hidrodechloración de 4-clorofenol	218

6. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd Y Rh SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVO PARA LA REACCIÓN DE HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL	221
6.1. CARBÓN ACTIVO UTILIZADO COMO SOPORTE	224
6.2. CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVO	225
6.3. CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVO	236
6.4. DETERMINACIÓN DE LA ECOTOXIDAD DE LOS EFLUENTES OBTENIDOS	248
7. CONCLUSIONES	251
CONCLUSIONS	257
8. RECOMENDACIONES	261
9. NOMENCLATURA	265
10. BIBLIOGRAFÍA	273
ANEXO I	317
ANEXO II	327

OBJETO Y ALCANCE DEL TRABAJO

OBJETO Y ALCANCE DEL TRABAJO

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de la línea de investigación que se desarrolla en el Grupo de Procesos y Sistemas de Ingeniería Ambiental de la UAM sobre el desarrollo de tratamientos avanzados para aguas residuales con contaminantes no biodegradables.

A lo largo del trabajo de investigación se pretende estudiar la aplicación de la hidrodecloración catalítica como tratamiento de aguas contaminadas con compuestos clorofenólicos, utilizando catalizadores de metales nobles (Pd, Pt, Rh) soportados sobre alúmina ó carbón activo. El 4-clorofenol se ha empleado como contaminante tipo debido a que se trata de un compuesto organoclorado refractario a otros tratamientos convencionales de descontaminación que, además, se encuentra muy extendido en las aguas residuales industriales. El interés del presente estudio no sólo radica en la eliminación o transformación del compuesto clorado, sino que presta especial atención en conseguir una reducción importante de la ecotoxicidad del efluente a tratar.

La consecución del objetivo general implica unos objetivos parciales respecto al trabajo global:

- ✓ **Análisis de la influencia de las condiciones de operación sobre la eficacia del proceso empleando un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃.** Se estudiará el efecto de la temperatura, de la concentración del catalizador, de la velocidad de agitación, de la presión, del caudal de hidrógeno y de la concentración inicial de 4-clorofenol, sobre la conversión de 4-clorofenol y la distribución de los productos de reacción operando en discontinuo.

- ✓ **Estudio del efecto del metal que actúa como fase activa.**
Utilizando catalizadores comerciales de Pd, Pt y Rh soportados sobre alúmina, se realizará la comparación entre la conversión de 4-clorofenol y la distribución de los diferentes compuestos de reacción, fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, alcanzada con los distintos catalizadores en base a determinar cuales son los metales más estables y activos para llevar a cabo el proceso.

- ✓ **Estudio cinético del proceso.** A partir de los resultados experimentales sobre la evolución de la concentración de los distintos compuestos de reacción frente al tiempo obtenidos para cada catalizador, se propondrá un esquema de reacción. Seguidamente, se analizarán las etapas físicas del proceso con el fin de establecer las condiciones de operación que aseguren la ausencia de limitaciones difusionales. El modelo cinético propuesto se ajustará a los datos experimentales con el fin de determinar la validez del mismo.

- ✓ **Estabilidad de los catalizadores.** Se evaluará la estabilidad de los catalizadores comerciales de metales nobles soportados sobre alúmina y carbón activo mediante ensayos de larga duración. Para ello se realizarán estudios de tiempo de vida en los que los dos reactivos, hidrógeno y la disolución acuosa de 4-clorofenol, serán alimentados en continuo, analizándose los resultados del proceso a lo largo del tiempo de operación. Los catalizadores, antes y después de su uso en reacción, se caracterizarán para determinar las alteraciones que se produzcan en los mismos como consecuencia del proceso. Se prestará una atención especial a la fase activa, tanto a su estado de oxidación como a su dispersión.

- ✓ **Validación del modelo cinético.** El modelo cinético anteriormente propuesto se validará utilizando los resultados experimentales obtenidos en continuo. Se realizará el ajuste de los resultados experimentales al modelo propuesto. Estos ensayos se llevarán a cabo a diferentes temperaturas con el objetivo de obtener la energía de activación aparente del proceso.

- ✓ **Estudio de la viabilidad de catalizadores preparados en el laboratorio para llevar a cabo la reacción.** Se prepararán catalizadores soportados sobre carbón activo utilizando como fase activa los metales que exhiban mayor actividad en los ensayos previos. En algunos casos, estos catalizadores se prepararán sobre un carbón activo que haya sido sometido previamente a un tratamiento oxidante con HNO_3 . Se evaluará la estabilidad de los catalizadores en ensayos de larga duración y se realizará una caracterización exhaustiva de los mismos antes y después de ser utilizados en reacción. La mayor efectividad de unos frente a otros para llevar a cabo la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol se establecerá en función de la conversión de este reactivo, la selectividad a los productos de reacción y la reducción de la toxicidad alcanzada en el efluente tratado con cada uno de los catalizadores preparados.

RESUMEN

(ABSTRACT)

RESUMEN

La contaminación, ya sea causada por la actividad humana o por los procesos geoquímicos que se desarrollan en la naturaleza, produce como consecuencia directa un impacto negativo sobre el medio. Durante los últimos años, la creciente preocupación por el medio ambiente ha favorecido el desarrollo de una legislación cada vez más restrictiva, con el fin de prevenir y limitar las emisiones que originan la contaminación de agua, tierra y aire. En particular, a la prevención de la contaminación del agua se le otorga un lugar prioritario en la política comunitaria por ser un recurso limitado y estimarse que el 90 % de los residuos peligrosos se descargan en efluentes líquidos.

La liberación de compuestos orgánicos clorados al medio natural, compuestos muy estables y persistentes para los que el medio tiene poca capacidad de asimilación, se incrementó sensiblemente a finales de los años 60, como consecuencia del auge de los procesos industriales basados en materias primas halogenadas. Entre estas sustancias se encuentran los clorofenoles, importantes compuestos químicos, desde el punto de vista comercial, utilizados como intermedios en la fabricación de resinas fenólicas, tintes, herbicidas, pesticidas y reguladores del crecimiento de plantas. Además, pueden ser empleados directamente como repelentes de insectos, fungicidas, antisépticos, desinfectantes, en la preservación de maderas, y se generan de forma no deseada en los procesos de blanqueo de pasta y papel, cloración de aguas y en la incineración de residuos orgánicos. Asimismo, pueden ser producidos por la degradación de otros compuestos como los ácidos clorofenoxiacéticos y los clorobencenos, compuestos altamente utilizados en la industria química.

Los compuestos clorofenólicos constituyen un grupo particular de contaminantes y como tal están incluidos en la lista de contaminantes prioritarios

seleccionados por la Comunidad Europea (D76/464/CEE), basada en las recomendaciones sobre calidad del agua de la OMS. También se encuentran registrados por la EPA como contaminantes prioritarios debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad. La Comunidad de Madrid en la Ley 10/1993 de vertido de aguas industriales a la red de saneamiento integral, considera a estos compuestos como residuos tóxicos, cuyo vertido está prohibido siempre que el efluente no reciba un tratamiento específico previo. La adsorción, la extracción, los tratamientos biológicos (aerobios y anaerobios), los procesos de oxidación (húmeda, en condiciones supercríticas y avanzada) y los procesos de reducción, engloban las principales tecnologías desarrolladas para tal fin.

El tratamiento de efluentes acuosos contaminados con clorofenoles mediante hidrodecloración catalítica se presenta como una interesante alternativa. La reacción de hidrodecloración consiste en la rotura del enlace carbono-cloro de una molécula orgánica mediante su hidrogenación, convirtiéndose el compuesto organoclorado en su correspondiente compuesto orgánico y el cloro pasa a disolución acuosa como ácido clorhídrico, que provoca una acidez fácilmente neutralizable en el medio de reacción. En contraste con otros tratamientos, la reacción de hidrodecloración se puede llevar a cabo en condiciones suaves de presión y temperatura, abarcando un amplio intervalo de concentraciones del compuesto clorado y dando lugar a productos de menor toxicidad. Sin embargo, entre las principales desventajas destacan el empleo de hidrógeno como agente reductor, lo que exige tomar medidas de seguridad especiales, y la frecuente pérdida progresiva de actividad que suelen sufrir los catalizadores, lo que aumenta de manera significativa los costes del proceso.

Los catalizadores de Pd soportados sobre alúmina o carbón activo son los que han exhibido una mayor reactividad para la rotura del enlace carbono-cloro. No

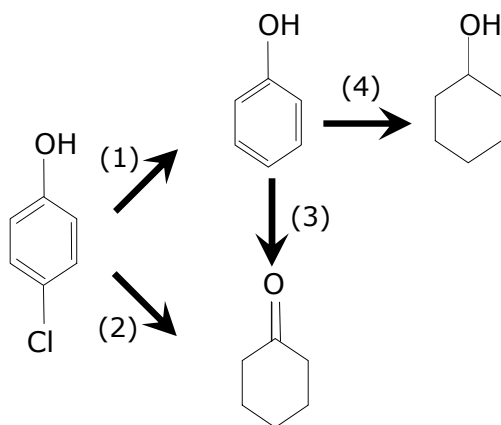
obstante, de manera general, los catalizadores de metales nobles (Pt, Rh, Ru) proporcionan buenos resultados en este tipo de reacciones.

En el presente trabajo se ha estudiado la hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa empleando catalizadores de Pd, Pt y Rh (0,5 % w/w) soportados sobre alúmina y carbón activo. Inicialmente, los ensayos de actividad se llevaron a cabo en un reactor trifásico, tipo cesta agitado, que operó en discontinuo para la fase líquida y en continuo para la fase gas. Posteriormente, el diseño del reactor se modificó para hacer posible la operación en continuo tanto para la fase líquida como para la fase gas, lo que permite determinar la estabilidad de los catalizadores en las condiciones de reacción. Tras esta adaptación y con anterioridad a la realización de los ensayos de estabilidad, se llevó a cabo la caracterización fluidodinámica del sistema empleando técnicas de estímulo-respuesta, con el objetivo de obtener la curva de distribución de tiempos de residencia. Ésta resultó prácticamente idéntica a la curva de distribución de tiempos de residencia obtenida para un caso ideal de mezcla perfecta para un tiempo de residencia idéntico al utilizado, descartándose la existencia de cortocircuito o zona muerta en el sistema.

En primer lugar, se analizó la influencia de las condiciones de operación en la eficacia del proceso: temperatura de reacción (30 – 70 °C), concentración de catalizador (0,4 – 1,9 g/L), velocidad de agitación (400 – 1100 rpm), presión (2 – 9 bar), caudal de hidrógeno (25 – 100 mLN/min) y concentración de 4-clorofenol (50 – 200 mg/L). Los ensayos se realizaron utilizando un catalizador comercial de Pd/Al₂O₃, con configuración en cáscara de huevo y diámetro de partícula comprendido entre 2,8 y 3,2 mm, empleando el reactor en régimen discontinuo. La variación de la presión y el caudal de H₂ no originaron ningún efecto en la velocidad de reacción, mientras que como era previsible, la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de catalizador resultaron ser variables de gran relevancia para llevar a cabo el proceso. Tras el análisis de los resultados obtenidos

con estos ensayos se llevó a cabo la selección de las condiciones de operación: $T < 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 2\text{ bar}$, $Q(\text{H}_2): 50\text{ mLN/min}$, $\omega: 600\text{ rpm}$, $w: 1,9\text{ g/L}$, $C(4\text{-cp}_0): 100\text{ mg/L}$.

En las condiciones seleccionadas se analizó la influencia de la fase activa sobre la actividad catalítica utilizando catalizadores de $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$. Todos los catalizadores resultaron activos en la reacción de hidrodecloración, aunque los catalizadores de Pd y Rh fueron los que mostraron una mayor actividad. A partir de los valores de selectividad a los productos de reacción (fenol, ciclohexanona y ciclohexanol), frente a la conversión de 4-clorofenol, obtenidos a distintas temperaturas de reacción ($20 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), se llevó a cabo la propuesta de un esquema de reacción para cada catalizador. De manera general, la hidrodecloración de 4-clorofenol dio lugar a la formación de fenol y de ciclohexanona, y consecuentemente, la hidrogenación de fenol, originó también, ciclohexanona y ciclohexanol, tal y como queda establecido en el siguiente esquema.



Como paso previo al planteamiento de un modelo cinético, capaz de describir adecuadamente el proceso, se analizaron las posibles limitaciones físicas del proceso evaluando la velocidad de transporte de las etapas de difusión externa e interna. Se calcularon los coeficientes de transporte gas-líquido para el hidrógeno y líquido-sólido para el 4-clorofenol y el hidrógeno y se determinó el número de Carberry para cada caso. Seguidamente, se aplicó el criterio de Weisz-Prater para

llevar a cabo el análisis de las posibles limitaciones debidas a la velocidad de transporte en el interior de los catalizadores soportados sobre alúmina o carbón activo. Los resultados obtenidos permitieron excluir las etapas de transferencia de materia como controlantes de la velocidad del proceso en las condiciones ensayadas, operando tanto en el reactor semicontinuo como en el reactor continuo.

Una vez establecidas las condiciones de operación y confirmado que la reacción se lleva a cabo en un régimen de control químico, se realizó el planteamiento de un modelo cinético real. En ese estudio se utilizaron catalizadores comerciales soportados sobre alúmina y carbón activo. Las ecuaciones de velocidad para cada uno de los compuestos involucrados en la reacción, detalladas a continuación, se plantearon suponiendo primer orden de reacción respecto al 4-clorofenol. La concentración de hidrógeno durante el proceso se consideró constante, por lo que su valor se incluye en el valor de la constante cinética aparente.

$$\frac{dC_{4-cp}}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{4-cp}$$

$$\frac{dC_{ph}}{dt} = k_1 \cdot C_{4-cp} - (k_3 + k_4) \cdot C_{ph}$$

$$\frac{dC_{c-ona}}{dt} = k_2 \cdot C_{4-cp} + k_3 \cdot C_{ph}$$

$$\frac{dC_{c-ol}}{dt} = k_4 \cdot C_{ph}$$

El ajuste del modelo a los resultados experimentales rindió unos parámetros con sentido físico y estadístico, reproduciendo todos los casos estudiados. A partir de los valores de las constantes cinéticas que describen la desaparición de 4-clorofenol obtenidas entre 20 y 40 °C, se determinó la energía de activación

aparente del proceso, la cual se situó en el intervalo comprendido entre 47 y 58 kJ/mol.

Los ensayos de estabilidad catalítica se llevaron a cabo, en primer lugar, utilizando catalizadores comerciales de Pd y Rh soportados sobre alúmina o carbón activo a 30 °C, 1 bar, 21,6 kg_{cat}·h/mol y durante 100 h de reacción. Este estudio no se llevó a cabo con el catalizador de Pt/Al₂O₃, debido a la baja actividad exhibida por éste en los ensayos previos. Los catalizadores comerciales de Pd/Al₂O₃, Pd/CA y Rh/CA, mantuvieron constante su actividad durante la reacción, mientras que con el catalizador de Rh/Al₂O₃ se observó una pérdida progresiva de actividad.

Para entender mejor el funcionamiento de los catalizadores se realizaron ensayos de caracterización de la estructura porosa y de la composición química de los mismos antes y después de ser utilizados en reacción. En el caso de los catalizadores soportados sobre alúmina, no se detectaron alteraciones significativas relacionadas con la estructura porosa del catalizador, ni con el contenido en fase activa. Sin embargo, se observaron variaciones en las proporciones de las especies metálicas M⁰/Mⁿ⁺ en la superficie del catalizador, que presentaron una relación 1,5/1 como consecuencia del proceso de reducción del catalizador en reacción. El tamaño medio de las partículas metálicas, determinado mediante microscopía electrónica, fue de 2,9 y 3,3 nm para los catalizadores de Rh/Al₂O₃ y Pd/Al₂O₃, respectivamente. El empleo de los catalizadores soportados sobre carbón activo en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol originó un descenso de la superficie específica atribuido a un taponamiento de la estructura microporosa, que no afectó de manera relevante a su actividad. Además, se detectó una importante pérdida de grupos superficiales oxigenados. La pérdida del contenido de fase activa por lixiviación resultó poco significativa, y las variaciones de las proporciones de M⁰/Mⁿ⁺ en superficie dieron lugar a una relación 1,5/1, después del empleo del catalizador en reacción. El tamaño medio de las partículas metálicas del catalizador Pd/CA,

determinado mediante microscopía electrónica fue de 6,2 nm, mientras que en las micrografías obtenidas del catalizador Rh/CA, se observaron aglomeraciones de la fase activa que impidieron la determinación del diámetro medio de las partículas de Rh, lo que puede ser la causa de la menor actividad mostrada por este catalizador.

Seguidamente, se procedió a la elaboración de catalizadores de Pd y Rh soportados sobre carbón activo. Estos catalizadores (serie P) se prepararon mediante impregnación a humedad incipiente de una disolución de la sal precursora de cada fase activa (PdCl_2 , RhCl_3) en carbón activo comercial, el cual fue ocasionalmente sometido a un tratamiento oxidante con HNO_3 , dando lugar a los catalizadores de la serie P_N . Tanto los catalizadores de Pd (Pd/CA-P , Pd/CA-P_N) como los de Rh (Rh/CA-P , Rh/CA-P_N), mantuvieron constante su actividad con el tiempo de uso (30 °C, 21,6 $\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h/mol}$), alcanzándose conversiones de 4-clorofenol prácticamente totales en todos los casos. Los productos de reacción obtenidos con los catalizadores de Pd fueron fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, no observándose diferencias significativas en la selectividad a estos productos en función del catalizador utilizado. Sin embargo, el comportamiento de los catalizadores de Rh resultó muy diferente. El catalizador Rh/CA-P_N mostró una alta selectividad a fenol y ciclohexanol, mientras que la selectividad a ciclohexanol obtenida con el catalizador de Rh/CA-P fue superior al 90 %, siendo importante resaltar que éste es el producto más hidrogenado y de menor toxicidad de los que forman parte del efluente de reacción.

El tratamiento oxidante al que fue sometido el soporte tuvo influencia en la cantidad de grupos superficiales oxigenados en el catalizador, aumentando su concentración, y en el tamaño de las partículas de metal, disminuyendo el diámetro medio de partícula, mientras que no originó efecto alguno en la estructura del sólido. Estos hechos, que no resultaron relevantes en los catalizadores de Pd, originaron diferencias de actividad en los catalizadores de Rh, al exhibir el

catalizador Rh/CA-P_N una menor cantidad de sitios activos accesibles para que se lleve a cabo la reacción, como consecuencia del reducido diámetro de partícula medio que presentó el metal ($d_i < 1,3$ nm).

Por último, y con el fin de profundizar más en la aplicabilidad de estos catalizadores para el tratamiento de aguas residuales industriales que contengan compuestos clorados, se analizó la efectividad de los mismos en la reducción de la ecotoxicidad de un efluente acuoso contaminado por 4-clorofenol. En todos los casos en los que la reacción de hidrodecloración se realizó con catalizadores preparados, se redujo la ecotoxicidad del efluente en más de un 90 %, situándose en valores admisibles para su vertido a la red integral de saneamiento, de acuerdo a los valores legislados por la Comunidad de Madrid (Ley 10/93, CM).

ABSTRACT

In the last decades, the increasing social and political concern on the environment protection has favoured the development of more stringent regulations addressed to prevent and limit the emission of pollutants. Regarding water contamination, much attention has been paid in recent years to the presence of hazardous chemical species, particularly in industrial effluents. Among these species chlorinated organic compounds characterized by their acute toxicity and poor biodegradability, have received a careful attention. Within this group, chlorophenols have a great importance due to their commercial applications as end products or intermediates in the manufacture of herbicides, disinfectants, wood preservatives, personal care formulations, dyes and plant growth regulators. These compounds are also formed during wood pulp bleaching and as by-products of water chlorination. Furthermore, they can be produced by degradation of more complex molecules as chlorophenoxyacetic acids and chlorobenzenes.

The chlorophenols constitute a particular group of priority toxic pollutants listed by the US EPA in the Clean Water Act and by the European Directive (D76/464/CEE) based on OMS recommendations. At a regional level, the Madrid Community (L10/1993, BOCM), forbids its discharge in receiving water systems without specific previous treatment. Different techniques for the treatment of chlorophenolic wastewaters are adsorption, extraction, non-conventional biological treatment, oxidation techniques (wet air oxidation, supercritical oxidation and advanced oxidation processes) and reductive processes.

Catalytic hydrodechlorination is emerging in the environmental engineering field as a potential technique to treat waste streams containing these chlorinated compounds, that involves hydrogen cleavage of C-Cl bonds. Advantages of this reaction include the ability of reaching high conversion levels at low temperature

and pressure, leading always to substantially less harmful products than the starting pollutants and being effective within a wide range of concentrations. On the other hand, the main disadvantages are the use of hydrogen which requires extra safety measures, and the commonly rapid catalyst deactivation. These circumstances increase considerably the cost of the process and have prevented so far its commercial application.

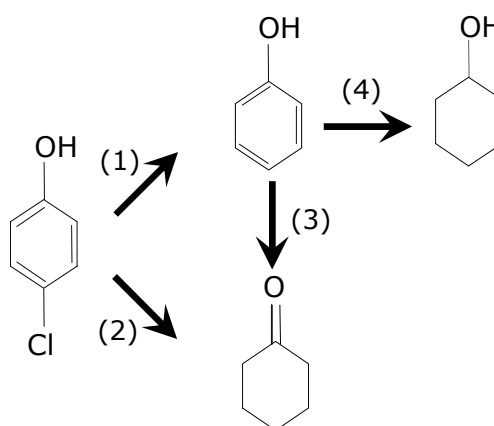
Hydrodechlorination has been successfully investigated using supported catalysts based on noble metals, such as Rh, Ru, Pt and Pd, being this last the most active. Regarding to the support, the majority of the hydrodechlorination studies in the literature have used alumina or activated carbon.

In this work, the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase has been studied using precious metal catalysts (Pd, Pt and Rh, 0.5 % w/w) supported on alumina and activated carbon. Firstly, the experiments were conducted in a semicontinuous basket stirred reactor, and secondly, the experiments were developed in a continuous basket stirred reactor in order to evaluate the catalyst stability. Some changes were needed in the basket stirred reactor to allow the continuous feeding of both, the aqueous solution of 4-chlorophenol and hydrogen. The residence time distribution was studied from stimulus-response techniques, to know the real flow pattern of the system. Deviation from the ideal completely mixed model was not significant, discarding the existence of channelling and recycling of fluid as well as the existence of stagnant regions in the reactor.

A first series of experiments were conducted to study the influence of the operating conditions: temperature, (T : 30 – 70 °C), catalyst loading, (w : 0.4 – 1.9 g/L), stirring velocity, (ω : 400 – 1100 rpm), pressure, (P : 1 – 9 bar), hydrogen flow-rate, ($Q(H_2)$: 25 – 100 NmL/min) and initial 4-chlorophenol concentration,

(C(4-cp₀): 50 – 200 mg/L). These runs were performed in the semicontinuous reactor, using a commercial Pd/Al₂O₃ catalyst in egg-shell spheres of 2.8 – 3.2 mm diameter. The 4-chlorophenol conversion was not dependent on the hydrogen pressure and hydrogen flow-rate, whereas it was influenced by the temperature, stirring velocity and catalyst loading. The selected operating conditions were: T < 50 °C, w: 1.9 g/L, ω : 600 rpm, P: 2 bar, Q(H₂): 50 NmL/min, C(4-cp₀): 100 mg/L.

To study the influence of the active phase in the process, Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalyst were tested. The use of Pd and Rh as active phase always led to a higher 4-chlorophenol conversion, compared to Pt. Looking at the evolution of products selectivity with 4-chlorophenol conversion between 20 and 40 °C, it can be established the following reaction scheme based on a series-parallel pathway where 4-chlorophenol is converted to phenol and cyclohexanone and hydrogenation of phenol leads to cyclohexanone and cyclohexanol.



Previous to the kinetic analysis of the process, the possible existence of mass transfer limitations was checked. According to Carberry criteria and Weisz-Prater module values, the effects of external and internal mass transfer were found irrelevant in most of the cases thus confirming that the process was taking place under kinetic control at the operating conditions used in the experiments. A kinetic model based on pseudo-first order dependence on 4-chlorophenol was proposed. The concentration of hydrogen can be considered constant since all the runs were

carried out with a high excess of that reactant, and this is included in the apparent kinetic constant value. The net production rates of the species involved in the reactions are expressed as follows:

$$\frac{dC_{4-cp}}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{4-cp}$$

$$\frac{dC_{ph}}{dt} = k_1 \cdot C_{4-cp} - (k_3 + k_4) \cdot C_{ph}$$

$$\frac{dC_{c-ona}}{dt} = k_2 \cdot C_{4-cp} + k_3 \cdot C_{ph}$$

$$\frac{dC_{c-ol}}{dt} = k_4 \cdot C_{ph}$$

In all cases, a good fit of the kinetic model to experimental data was observed. From the kinetic constants values that describe 4-chlorophenol disappearance between 20 and 40 °C, the apparent activation energy of the process was calculated. Values between 47 and 58 kJ/mol were obtained.

To learn on the stability of the catalysts, long-term experiments (100 h) were carried out with the Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pd/CA and Rh/CA commercial catalysts at 30 °C, 1 bar and 21.6 kg_{cat}·h/mol space-time. The Pt catalysts were discarded for this study because of the low activity showed. A decrease of the catalyst activity upon time on stream was only observed for the Rh/Al₂O₃ catalyst.

The catalysts were characterized before and after their use in the reaction. The used Pd/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ catalysts did not show significant differences in BET area or active phase content compared to fresh ones. However, XPS analyses revealed changes in the ratio M⁰/Mⁿ⁺, increasing the concentration of M⁰ species after using the catalyst in the reaction, which can be attributed to the reduction of Mⁿ⁺ species during the process. The average metal particle sizes determined by

STEM were 2.9 and 3.3 nm for Rh/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃, respectively. On the other hand, neither the significant decrease of BET surface area, which is related to micropore constrictions, nor the slight leaching of the active phase reflected by the analyses of metal content, produced a significant decrease of the catalytic activity of activated carbon catalysts (Pd/CA, Rh/CA). Moreover, the use of these catalysts in the reaction produced changes in the surface metal content increasing the concentration of M⁰ species. In the case of Pd/CA catalyst, the average metal particle size was 6.6 nm, while the agglomeration of metal particles in the Rh/CA catalyst did not allow to determine a representative value of Rh particle size. This fact could be connected with its lower activity.

Subsequently some Pd and Rh catalysts supported on activated carbon were prepared with the aim of improving the catalytic activity observed for the commercial catalysts. The catalysts were prepared by incipient wetness impregnation, using PdCl₂ and RhCl₃ as precursor salts. In some cases, the activated carbon was previously subjected to oxidative treatment with nitric acid (P_N catalysts). The activity of Pd (Pd/CA-P, Pd/CA-P_N) and Rh (Rh/CA-P, Rh/CA-P_N) catalysts remained practically constant upon time on stream (30 °C, 21.6 kg_{cat}·h/mol), being 4-chlorophenol conversion close to 100 %. The Pd catalysts did not reveal significant differences in selectivity towards the reaction products, phenol, cyclohexanone and cyclohexanol. However, the behaviour of Rh/CA-P and Rh/CA-P_N was completely different. The Rh/CA-P_N showed a high selectivity to phenol and cyclohexanol, the most hydrogenated and least toxic reaction product, while the selectivity towards cyclohexanol obtained with Rh/CA-P catalyst was higher than 90 %.

The treatment of the activated carbon support with nitric acid increased the amount of the oxygen surface groups and caused a decrease of the metal particle

size, while it did not lead to a significant modification of the porous structure of the catalyst. These aspects showed no significance regarding the Pd catalysts activity, but were important for the Rh catalysts. The small metal particle size ($d_i < 1.3$ nm) linked to the lower activity showed by Rh/CA-P_N catalyst, suggest that the active sites of this catalyst are less accessible compared to Rh/CA-P.

Finally, to learn more about the potential application of these catalysts for the treatment of chlorophenols-bearing wastewaters, it was analysed their efficiency for reducing the ecotoxicity associated with the starting aqueous 4-chlorophenol solution. With the own-made catalysts, the ecotoxicity was decreased more than 90 %.

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación, ya sea causada por la actividad humana o por los procesos geoquímicos que se desarrollan en la naturaleza, produce como consecuencia directa un impacto negativo sobre el medio ambiente. La legislación actual impone normas, cada vez más restrictivas, con el fin de prevenir y limitar las emisiones que conllevan la contaminación de agua, tierra y aire (Keane, 2003).

En Europa, desde que en 1967 se aprobara la primera Directiva de carácter ambiental, la protección y la conservación del medio ambiente han sido una de las principales inquietudes de la política europea, hasta tal punto que han terminado incorporándose a los Tratados como una verdadera política comunitaria, cuyo principal objetivo es la prevención (Ley 16/2002).

En particular, a la prevención de la contaminación del agua se le otorga un lugar prioritario en la política comunitaria como consecuencia de que el agua es un recurso limitado, y al estimarse que el 90 % de los residuos peligrosos se descargan en efluentes acuosos (Keane, 2005). Desde las últimas décadas del siglo XIX se percibe la importancia de controlar el estado de las aguas. La constatación de que en las aguas de consumo pudieran estar el origen de algunas infecciones microbianas llevó a la implantación de las primeras operaciones de cloración. La carga contaminante de los vertidos producidos en los núcleos urbanos, cada vez más poblados, sobre los sistemas acuáticos receptores constituyó una preocupación creciente desde comienzos del siglo XX, momento en el que las aguas residuales de la mayoría de las comunidades se vertían directamente a cauces receptores (Metcalf y Eddy, 1995), por lo que se empezaron a concebir las primeras operaciones para el tratamiento de este tipo de agua. Hacia 1915 se desarrolló el primer proceso de tratamiento biológico de carácter intensivo, consistente en un sistema convencional de lodos activos. Dichos sistemas, con distintas variantes,

constituyen el núcleo central de las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas, cuya construcción se extiende por los países más desarrollados como medio para controlar la incidencia contaminante de las propias actividades domésticas. La preocupación por la contaminación hídrica producida por las instalaciones industriales toma cuerpo bastante más tarde, y todavía en la actualidad constituye un problema pendiente, incluso en países desarrollados, donde se está llevando a cabo la implantación generalizada de sistemas adecuados para el tratamiento eficaz de las aguas residuales de origen industrial (Rodríguez, 2002).

Hasta la década de los 60, los objetivos planteados en depuración de aguas estaban relacionados con la eliminación de la materia en suspensión, el tratamiento de la materia orgánica biodegradable y la eliminación de los organismos patógenos. Desde el inicio de los años 70 hasta principios de los 80, se desarrollaron objetivos de tratamiento de aguas residuales relacionados con criterios estéticos y medioambientales, incorporándose a los tratamientos existentes tecnologías adecuadas para eliminar nutrientes (nitrógeno y fósforo). A partir de los 80, como consecuencia de los avances científicos, los objetivos a cumplir en el tratamiento de aguas residuales se centraron en evitar los problemas de salud relacionados con la descarga al medio ambiente de productos tóxicos o potencialmente tóxicos. Desde ese momento los nuevos objetivos planteados para el tratamiento de aguas residuales están basados en la eliminación de compuestos orgánicos refractarios y metales pesados (Metcalf y Eddy, 1995).

La legislación española, establece en la Ley 16/2002, de prevención y control integrado de la contaminación, medidas para evitar, o al menos reducir, las emisiones de actividades contaminantes en la atmósfera, el agua y el suelo.

El sector industrial, para cumplir con las estrictas limitaciones impuestas por la normativa para compuestos refractarios en lo referente a sus vertidos, sigue la regla de las 4R's para los residuos que genera, "reducción", "reutilización", "reciclaje" y "recuperación energética" (Keane, 2005), para lo que ha adoptado las siguientes estrategias:

- minimizar la producción de residuos, trabajando en el desarrollo de nuevas tecnologías "limpias" que replacen a las actualmente existentes,
- mejorar la eficacia de las tecnologías actuales implementando nuevos métodos que actúen en la mejora ambiental,
- construir industrias cerradas con su propio sistema de depuración de agua sin producir vertido de agua residual al sistema integral de saneamiento (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998).

1.1. COMPUESTOS AROMÁTICOS CLORADOS: CLOROFENOLES

La liberación de compuestos orgánicos clorados al medio natural, compuestos muy estables y persistentes para los que el medio ambiente tiene poca capacidad de asimilación, se incrementó sensiblemente a finales de los años 60, como consecuencia del auge de los procesos industriales basados en materias primas halogenadas (Keane, 2005).

Entre los compuestos aromáticos clorados cabe destacar los clorofenoles, importantes compuestos químicos desde el punto de vista comercial, debido a que son utilizados como intermedios en la fabricación de resinas fenólicas, tintes, herbicidas, pesticidas y reguladores del crecimiento de plantas (Qin et al., 2001, Yuan y Keane, 2003-a, Keane, 2005). Ciertos clorofenoles pueden ser empleados directamente como repelentes de insectos, fungidas, antisépticos y desinfectantes, y en la preservación de maderas (EPA 440/5-80-032, 1980). Además, los clorofenoles también se generan de forma no deseada en los procesos de blanqueo

de pasta y papel, cloración de aguas y en la incineración de residuos orgánicos (Ali y Sreekrishnan, 2001) y pueden ser producidos como consecuencia de la degradación de otras moléculas como los ácidos clorofenoxiacéticos y los clorobencenos (Singh et al., 2007, Gao et al., 2008).

Los compuestos organoclorados presentes en las aguas suponen un grave riesgo para la salud humana. La mayoría de estas sustancias son muy estables y difícilmente biodegradables, y dada su hidrofobicidad tienden a acumularse en los tejidos grasos (Padilla et al., 2005). La toxicidad de estos compuestos se ha confirmado en diferentes estudios, especialmente con animales, en los que se ha encontrado que inducen actividades enzimáticas mediante radicales libres, afectan a los procesos reproductivos, alteran el metabolismo lipídico, trastornan la respuesta inmunológica, el transporte de vitaminas y de glucosa. Además, algunos son considerados mutagénicos, teratogénicos o carcinogénicos (Ardila y Montes de Correa, 2007).

Todos los clorofenoles, con la excepción de 2-clorofenol, son sólidos a temperatura ambiente, y desprenden un típico olor a medicina, desagradable y persistente. Su eficacia, que se ve alterada por la posición de los átomos de cloro en la molécula, aumenta con el número de cloros sustituidos, incrementándose su toxicidad en un efluente acuoso (EPA, 440/5-80-032, 1980). Concretamente el 4-clorofenol, molécula tipo en la que se centra este trabajo de investigación, también conocido como *p*-clorofenol o 4-hidroxiclorobenceno, tiene un desagradable y persistente olor. Es escasamente soluble en agua a temperatura ambiente, pero es muy soluble en etanol, éter, benceno y cloroformo. Se utiliza en la industria como materia prima para la fabricación de tintes y pigmentos, y como antiséptico. Sus propiedades físicas se detallan en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades físicas de 4-clorofenol (EPA, 440/5-80-032, 1980).

pK	9,42
Punto de fusión (°C)	40,0 - 43,2
Punto de ebullición (°C)	217 - 219
Punto de inflamación (°C)	121
Densidad (g/L)	1,26
Solubilidad en agua (g/100 g)	2,71 (25 °C)
Presión de Vapor (mm Hg)	0,0783
K _a	6,6·10 ⁻¹⁰

Los clorofenoles están incluidos en la lista de contaminantes prioritarios seleccionados por la Comunidad Europea (D76/464/CEE), basada en las recomendaciones sobre calidad del agua de la OMS, y están registrados por la EPA como contaminantes no deseables debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad. Sin embargo, muestran una moderada toxicidad por ingestión oral. La mayoría de ellos son corrosivos para la piel y los ojos y pueden llegar a ser absorbidos a través de la piel en cantidades importantes. Las partículas y los vapores son irritantes y tóxicos. Debido a su intenso olor, una baja concentración de 4-clorofenol en agua (33 µg/L a 30 °C), produce un olor desagradable y tan sólo 0,1 µg/L a 20 - 22 °C dan sabor al agua, lo que da una idea del estado de contaminación de un efluente acuoso, y ayuda a prevenir al ser humano de someterse a inaceptables niveles de exposición y consumo. Una aproximación de su poder contaminante se obtiene de la respuesta tóxica observada en ratas y ratones (Tabla 1.2). Además, se presta especial atención en cuanto a la toxicidad mostrada por especies de origen acuático, debido a la habitual presencia de 4-clorofenol en algunos tipos de vertidos industriales líquidos.

Tabla 1.2. Concentraciones tóxicas de 4-clorofenol para ratas, ratones y organismos acuáticos (EPA, 440/5-80-032, 1980).

Especie	Respuesta Tóxica	Organismo Acuático	Respuesta Tóxica
Ratas	DL ₅₀ oral: 250 - 350 mg/kg	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₅₀ : 4,82 µg/L
	DL ₅₀ dérmica: 1500 mg/kg	Alga (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	EC ₅₀ : 4,79 µg/L
	DL ₅₀ percutáneo: 250 mg/kg		
Ratones	DL ₅₀ oral: 860 mg/kg	Alga (<i>Skeletonema costatum</i>)	EC ₅₀ : 3,27 µg/L
	DL ₅₀ inhalación: 11 mg/m ³	Pez de colores (<i>Carassius auratus</i>)	CL ₅₀ : 9,00 µg/L

La solubilidad en agua de estos compuestos clorados, unido a valores de concentración tóxica comprendidos entre 2 – 20 mg/L, han provocado que sean considerados contaminantes prioritarios y, por lo tanto, se controla su producción y las posibles emisiones (Keane, 2003).

La Comunidad de Madrid en la Ley 10/1993 de vertido de aguas industriales a la red de saneamiento integral, considera a los clorofenoles como residuos tóxicos, cuyo vertido está prohibido siempre que el efluente no reciba un tratamiento específico previo.

1.2. TRATAMIENTOS PARA EFLUENTES ACUOSOS CON COMPUESTOS ORGANOCLORADOS

En las aguas residuales industriales, donde se encuentran presentes compuestos organoclorados de diversa naturaleza y concentración, es necesario aplicar procesos para su separación, transformación y/o eliminación. Una variedad de procesos biológicos, físicos y químicos y posibles combinaciones de los mismos,

pueden emplearse para estos propósitos, con las limitaciones en cuanto a aplicabilidad, efectividad y coste que tienen cada uno de ellos (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998).

En el caso concreto de los clorofenoles, sus propiedades físico-químicas hacen difícil su degradación. Se distinguen dos tipos de técnicas para el tratamiento de estos compuestos, las no destructivas, que permiten la recuperación y reutilización del compuesto tratado y las destructivas, donde los compuestos son transformados (Figura 1.1).

1.2.1. Adsorción

Los procedimientos de adsorción física se realizan sobre distintos sólidos que tienen la capacidad de fijar en su superficie gran variedad de moléculas orgánicas. En los estudios de adsorción de fenoles y clorofenoles en solución acuosa destacan como adsorbentes los carbones activos (Worch et al., 1985, 1986, Juang et al., 2000, Jung et al., 2001, Wu et al., 2001, 2005-a, 2005-b, 2005-c, 2006, Tseng et al., 2003, 2005, 2006, Derylo-Marczewska et al., 2004, 2008, Namasivayan et al., 2006-a, 2006-b, 2007), las arcillas (Lin y Cheng, 2000, 2002, Farkas y Dekany, 2001, 2002, Koumanova et al., 2002-a, 2007, Akçay et al., 2004-a, 2004-b, 2006), las resinas poliméricas (Juang et al., 1999-a, 1999-b, Li et al., 2001, 2004, Bilgili et al., 2006) y los bioadsorbentes (Aksu y Yener, 2001, Koumanova et al., 2002-b, Denizli et al., 2004, 2005).

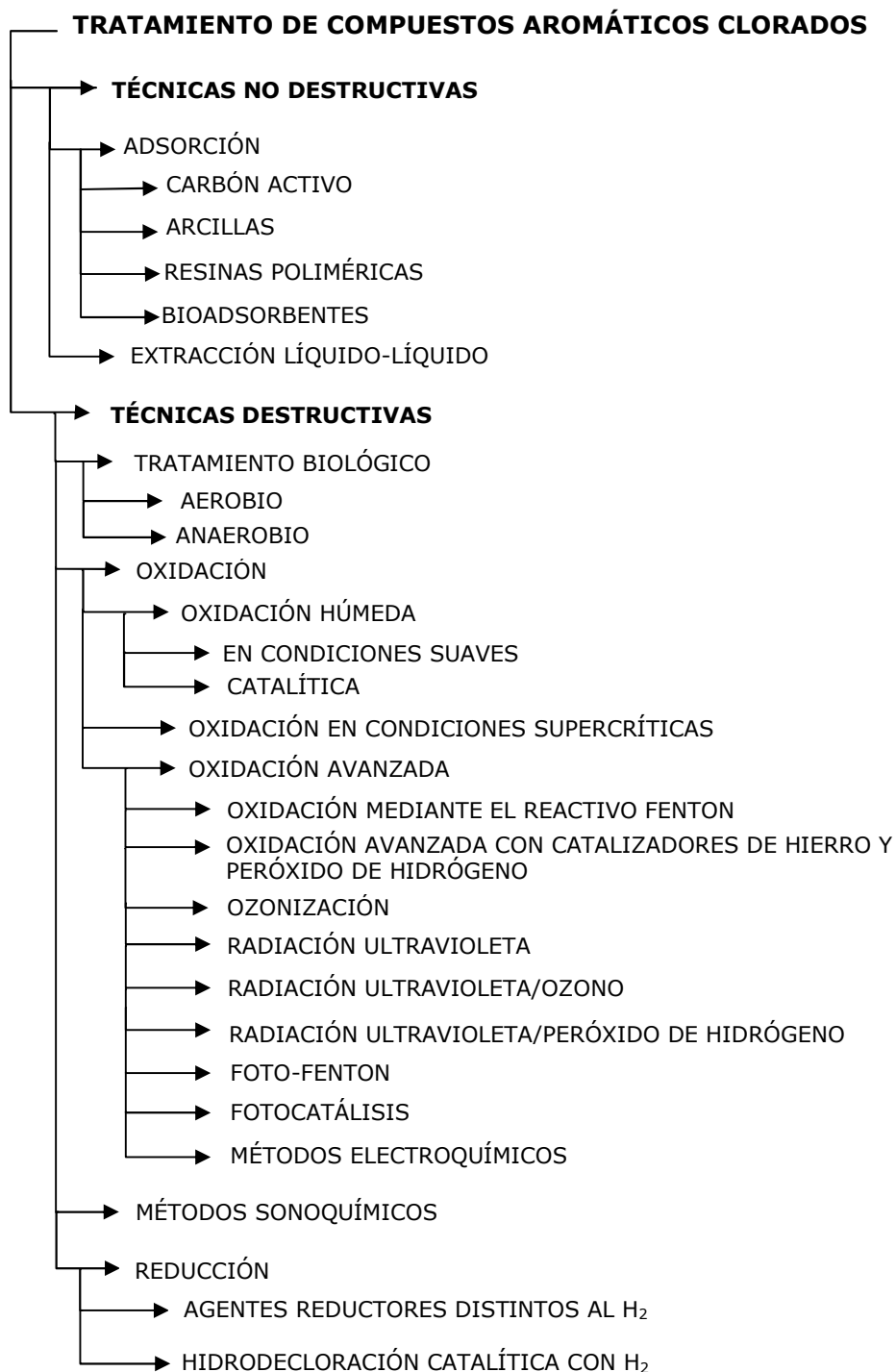


Figura 1.1. Técnicas de eliminación de compuestos aromáticos clorados.

El carbón activo es ampliamente utilizado como adsorbente debido a su gran capacidad de adsorción, su rápida cinética de adsorción, su estabilidad y la posibilidad de regeneración. Por ello, han sido habitualmente usados como adsorbentes en procesos de tratamiento de aguas (Chern et al., 2001, Gonzalez-Serrano et al., 2004, Moreno-Castilla, 2004). Jung et al. (2001) estudiaron la adsorción de clorofenoles sobre cuatro carbones activos granulares comerciales. Todos ellos resultaron efectivos para la retirada de los compuestos orgánicos del medio (25 °C, 2 mg CA, pH:3), mostrando una mayor capacidad de adsorción aquellos carbones activos con mayor contenido en grupos superficiales oxigenados, no resultando las propiedades físicas de los carbones activos (Área BET: 800 – 2000 m²/g) determinantes en la adsorción de estos compuestos.

A pesar de la efectividad mostrada por el carbón activo en procesos de adsorción aplicados al tratamiento de aguas residuales, el coste de regeneración y la adsorción no selectiva de contaminantes, han aumentado el interés por el desarrollo de otros adsorbentes. Entre ellos destacan algunos materiales poliméricos, que se caracterizan por poder utilizarse en la adsorción selectiva de sustancias orgánicas del medio, al ser posible el control de la superficie, la porosidad y la funcionalización del sólido (Juang et al., 1999-b).

Bilgili et al. (2006) estudiaron la adsorción de 4-clorofenol en disolución acuosa en una resina polimérica (Amberlite XAD-4). El óptimo del proceso se consiguió operando con una concentración de adsorbente de 10 g/L para concentraciones de 4-clorofenol superiores a 50 mg/L. El equilibrio de adsorción entre la resina y el 4-clorofenol se alcanzó a los 120 min, lográndose la eliminación del 90 % de 4-clorofenol existente en la corriente acuosa.

En los últimos años, se ha incrementado el interés por la utilización de lodos biológicos como bioadsorbentes. Estos adsorbentes, de bajo coste y fácil manejo

han sido utilizados para la bioadsorción de clorofenoles en medio acuoso (Mathialagan y Viraraghavan, 2008).

Aksu y Yener (2001) emplearon lodo biológico seco como adsorbente para la eliminación de 4-clorofenol en fase acuosa. Mediante el empleo de lodo activo seco, recurso barato, natural y abundante, se consiguió una elevada capacidad de adsorción (287,2 mg/g) aunque sensiblemente inferior a la obtenida con un carbón activo (422,1 mg/g).

1.2.2. Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido es una técnica económica y eficaz para la recuperación de compuestos organoclorados cuando la concentración de los mismos es suficientemente elevada. Benedetti et al. (1987) desarrollaron un proceso de extracción líquido-líquido de compuestos orgánicos en disolución acuosa, entre los que se encontraron fenoles y clorofenoles, en el que trataban la disolución de partida con un ácido carboxílico orgánico inmiscible en agua, dando lugar a la formación de dos fases, una orgánica y otra acuosa. Posteriormente, los compuestos disueltos en la fase orgánica eran separados y recuperados mediante diferentes técnicas, como la destilación, en el caso que fueran volátiles.

Sin embargo, la extracción líquido-líquido no elimina por completo los organoclorados del agua, quedando una cantidad significativa en la fase acuosa, siendo necesario repetir varias veces la operación de extracción, lo que incrementa de manera significativa el coste de operación.

1.2.3. Tratamiento biológico

Entre las tecnologías destructivas, el tratamiento biológico es efectivo para la eliminación de la mayoría de los contaminantes, siendo además muy interesante desde el punto de vista económico. A pesar de su efectividad, la lenta velocidad de degradación de los compuestos organoclorados, típicamente de dos órdenes de magnitud inferior a la que presenta un proceso químico, unido a que no es factible el tratamiento de contaminantes que son tóxicos para los microorganismos, limitan su uso, siendo frecuente la necesidad de aplicar un tratamiento adicional previo que reduzca su toxicidad (Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998).

Diversos autores han considerado la degradación de compuestos organoclorados mediante microorganismos aerobios entre los que se incluyen *Pseudomonas* sp. (Knackmus et al., 1978), *Alcaligenes* (Hill et al., 1996), *Azotobacter* sp. (Wieser et al., 1994), *Rhodococcus* sp. (Finkel'shtein et al., 2000), *Phanerochaete* sp. (Lamar et al., 1990, Pérez et al., 1997), y *Cryptococcus* sp. (Morsen y Rehm, 1987), más eficiente que el tratamiento anaerobio, descrito por ejemplo mediante la bacteria *Methanosarcina* (Krumme et al., 1988), ya que la velocidad de crecimiento de los microorganismos es más rápida y generalmente se logra alcanzar la completa mineralización del compuesto tóxico (Kim et al., 2002, Xiangchun et al., 2003).

Uno de los métodos más empleados para la degradación biológica de estos contaminantes es el de los fangos activos, para el que se utilizan diversos reactores entre los que destacan los SBR (reactor discontinuo secuencial) (Buitrón et al., 1994, 2001, 2005, Moreno y Buitrón, 2004, Sahinkaya y Dilek, 2006-a, 2006-b, 2007) y los UASB (reactor anaerobio de manto de fango con flujo ascendente) (Sheng, et al., 2005, 2006, Majumder y Gupta, 2008, 2009).

Una posible estrategia para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos organoclorados es utilizar un proceso combinado en el que los compuestos clorados son atacados inicialmente por vía anaerobia transformándose en compuestos no clorados que pueden ser mineralizados de manera efectiva en un proceso aerobio posterior (Rintala y Puhakka, 1994, Armenante et al., 1999). En términos económicos, la aplicación de la digestión anaerobia a aguas residuales es favorable ya que se realiza a temperaturas bajas (15 °C) y llega a producir hasta un 30 % de biogas. Además, soporta mayores cargas de contaminante que el proceso aerobio aunque la degradación se produce a velocidades más lentas (Rintala y Puhakka, 1994, Collins et al., 2005).

1.2.4. Oxidación química

La aplicación de los tratamientos de oxidación a corrientes con compuestos clorofenólicos está basada en la completa mineralización de las moléculas orgánicas para dar lugar a CO₂ y HCl. Con este objetivo se han desarrollado diferentes técnicas entre las que destacan la oxidación húmeda, la oxidación en condiciones supercríticas y los procesos de oxidación avanzada.

1.2.4.1. Oxidación húmeda

Los procesos de oxidación húmeda permiten mineralizar totalmente los compuestos orgánicos presentes en los efluentes acuosos, utilizando una fuente de oxígeno en fase gas, normalmente aire u oxígeno molecular, a alta temperatura (200 - 350 °C) y presión elevada (70 - 230 bar), lo cual afecta de manera importante a la economía del proceso (Centi et al., 2000).

Debido a su eficacia en el tratamiento de aguas residuales, la oxidación húmeda de clorofenoles ha sido ampliamente estudiada, destacando los trabajos

publicados por Baillod et al. (1982), Keen y Baillod (1985) García-Molina et al. (2006, 2007) y Suárez Ojeda et al. (2008).

En particular, García-Molina et al. (2007) estudiaron la degradación de 4-clorofenol mediante oxidación húmeda utilizando oxígeno (T: 160 – 190 °C, P: 5 – 15 bar). La velocidad de reacción fue rápida, viéndose favorecida la biodegradabilidad del efluente de partida.

Para contrarrestar los inconvenientes de la oxidación húmeda se han desarrollado los procesos de oxidación húmeda catalítica, en los que empleando un catalizador sólido, se aumenta la velocidad de reacción del proceso, operando en condiciones más suaves de temperatura y presión (Qin et al., 2001, Suárez-Ojeda et al., 2005, 2007, Chaliha et al., 2008-a, 2008-b, Li et al., 2007-a, 2007-b, 2007-c, 2007-d, 2008).

Qin et al. (2001) analizaron la eficiencia de catalizadores de Pt, Pd y Ru soportados sobre carbón activo, alúmina o ceria en la oxidación húmeda catalítica de 4-clorofenol a 180 °C y 26 bar. Todos los catalizadores fueron activos en el proceso, pero el catalizador de Pt/CA resultó ser el más eficiente al alcanzar la conversión completa del reactivo de partida y un 98 % de reducción de COT.

Por su parte, Chaliha et al. (2008-a) estudiaron la viabilidad de llevar a cabo la oxidación húmeda de 4-clorofenol con catalizadores de metales de transición (Fe, Co y Ni) soportados en MCM-41, sólido sintetizado a partir de una disolución de sulfato de aluminio e hidróxido de sodio. En las condiciones óptimas de reacción (T: 80 °C, P: 2 bar) se alcanzaron conversiones de 4-clorofenol superiores al 50 % en todos los casos, siendo poco significativa la lixiviación de la fase activa durante el proceso.

1.2.4.2. Oxidación supercrítica

La eficiencia de los tratamientos de oxidación en condiciones supercríticas para la destrucción de contaminantes orgánicos, a temperaturas y presiones por encima del punto crítico del agua (374 °C y 221 bar) es superior a la de los procesos de oxidación húmeda, pero ésta alta eficiencia se contrarresta con el alto coste que supone alcanzar estas condiciones de operación (Li et al., 1993, Matatov-Meytal y Sheintuch, 1998).

Diversos autores han realizado estudios sobre el tratamiento de disoluciones acuosas de clorofenoles mediante oxidación supercrítica (Li et al., 1992, 1993, Savage et al., 1994, Sun et al., 2007) y oxidación supercrítica catalítica (Lin et al., 1998, 1999-a, 1999-b, 2000-a, 2000-b, 2001).

Recientemente, Sun et al. (2007) estudiaron la degradación de 2-clorofenol en condiciones supercríticas (450 °C, 250 bar), la cual se produce mediante dos vías, la hidrodecloración y la hidrólisis. La velocidad de reacción aumentó significativamente cuando se adicionaron sales alcalinas al medio de reacción, preferiblemente hidróxidos, alcanzándose conversiones del 80 % del compuesto de partida a los 10 s de reacción. Por otra parte, Lin et al. (2001) en el estudio de la misma reacción, observaron como el empleo de catalizadores de óxido de cobre soportado en zeolitas, originó una importante reducción de la formación de intermedios policíclicos no deseables.

1.2.4.3. Oxidación avanzada

Los métodos de oxidación avanzada surgen como alternativa a los tratamientos convencionales, cuando en el efluente existen compuestos tóxicos o refractarios a la degradación biológica. Se definen como procesos de tratamiento de

aguas a presión y temperatura cercanas a las ambientales, que implican la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) en cantidades suficientes para depurar el agua (Glaze y Kang, 1987). El radical hidroxilo tiene una serie de propiedades que le hacen muy útil en la oxidación de los compuestos contaminantes. Por un lado, su alto poder oxidante (2,80 V) (Munter et al., 2001) y, por otro, su baja selectividad (Ince y Apikyan, 2000), hacen que los radicales $\cdot\text{OH}$ presenten una alta actividad oxidativa frente a la mayoría de las especies orgánicas.

En función de la fuente de generación de radicales $\cdot\text{OH}$, se distinguen distintos métodos para llevar a cabo la reacción de oxidación. Los métodos químicos generan radicales $\cdot\text{OH}$ empleando distintos reactivos como el ozono, el agua oxigenada y sales de hierro, etc. En los métodos fotoquímicos el radical $\cdot\text{OH}$ se genera mediante una reacción fotoquímica mientras que en los métodos electroquímicos, la aplicación de una corriente eléctrica entre dos electrodos produce la generación de estos radicales.

A continuación se detallan algunos de los sistemas de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos orgánicos clorados.

i) Oxidación mediante reactivo Fenton

La oxidación empleando el reactivo Fenton se basa en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ mediante la reacción entre el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y sales de hierro (Fe^{2+}). Este proceso ha sido aplicado al tratamiento de aguas residuales y corrientes contaminadas con compuestos clorofenólicos obteniendo una reducción de la toxicidad, una mejora de la biodegradabilidad y la retirada de olor y color del efluente tratado (Barbeni et al., 1987, Tang y Huang, 1995, 1996, Lücking et al., 1998, Chamarro et al., 2001, Pera-Titus et al., 2004).

Chamarro et al. (2001) estudiaron la degradación de 4-clorofenol utilizando el reactivo Fenton, logrando una importante disminución de la toxicidad del efluente y aumentando la biodegradabilidad del agua tratada. La concentración de peróxido de hidrógeno y de la sal de hierro, resultaron ser los factores más importantes que influyen en la reacción. La extensión de la reacción y, como consecuencia, la eficiencia de la degradación de 4-clorofenol, está controlada por la primera variable, mientras que la cinética del proceso resultó ser función de la concentración de hierro.

La aplicación del reactivo Fenton como oxidante para el tratamiento de aguas residuales que contienen clorofenoles resulta atractiva como consecuencia de la facilidad de manejo y eficiencia del peróxido de hidrógeno como agente oxidante y a la disponibilidad y el reducido precio de las sales de hierro. Sin embargo, este sistema presenta algunos inconvenientes entre los que destacan, el pH óptimo de trabajo (2,8 - 3,0), la formación de intermedios de reacción, como el 4-clorocatecol, que presenta menor biodegradabilidad que el compuesto de partida, el elevado coste del H_2O_2 y el hecho de que al tratarse de un proceso homogéneo, las sales de hierro no son retenidas en el mismo y suponen un problema de contaminación adicional, lo que obliga a su separación mediante decantación durante la etapa de neutralización del efluente obtenido (Lücking et al., 1998).

ii) Oxidación avanzada empleando catalizadores de hierro y peróxido de hidrógeno

Este sistema basado en los principios de la oxidación Fenton, que sustituye el catalizador de hierro homogéneo por un catalizador heterogéneo que puede aislarse fácilmente del medio, también ha sido utilizado ampliamente para el tratamiento de corrientes acuosas que contienen clorofenoles (Lücking et al., 1998, Lu et al., 1999, 2001, 2002, Sabhi y Kiwi, 2001, Du et al., 2006, Kim et al., 2007, Lin et al., 2007, Pérez-Moya et al., 2007).

Concretamente, Lücking et al. (1998) analizaron el efecto de distintos sólidos utilizados como catalizadores en la oxidación de 4-clorofenol con peróxido de hidrógeno. La utilización de catalizadores de Fe/CA resultó efectiva, pero se detectó lixiviación de hierro del catalizador durante la reacción, lo que conllevó la desactivación del mismo.

iii) Ozonización

En los últimos años ha aumentado el interés del tratamiento de efluentes acuosos contaminados y de la potabilización de agua mediante ozonización. El ozono resulta eficiente en la degradación de contaminantes y además no resulta perjudicial para la mayoría de los organismos, aunque presenta como inconveniente el alto gasto energético que conlleva su producción (Abe y Tanaka, 1996).

La ozonización puede realizarse mediante reacción directa de ozono con compuestos orgánicos disueltos en agua, o mediante la reacción de estos compuestos con radicales $\cdot\text{OH}$, generados a partir de la descomposición del ozono (Straehelin y Hoigné, 1985). La ozonización de clorofenoles a pH elevado resultó ser un método efectivo para la eliminación de estos compuestos (Trapido et al., 1997-a, 1997-b, Hautaniemi et al., 1998, Benítez et al., 2000, Qiu et al., 2002). En la Tabla 1.3 se presentan los valores de las constantes cinéticas de degradación de 4-clorofenol mediante este sistema en función del pH (Benítez et al., 2000). A pH 9 se produce un aumento tanto de la velocidad de producción de radicales $\cdot\text{OH}$, como de la concentración de iones clorofenolato en el medio, los cuales presentan mayor reactividad (Hoigné y Bader, 1983). Sin embargo, en un estudio sobre degradación de 4-clorofenol mediante ozonización, una vez alcanzada la total degradación de este compuesto la mineralización no resultó superior al 60 %, lo que indica la formación de intermedios orgánicos de reacción difícilmente mineralizables mediante este sistema (Trapido et al., 1997-b).

iv) Radiación ultravioleta

La aplicación de radiación ultravioleta a efluentes que contienen clorofenoles en bajas concentraciones ha resultado ser efectiva (Wong y Crosby, 1981, Boule et al., 1984, Jakob et al., 1993, Trapido et al., 1997-a, 1997-b), aunque los resultados obtenidos se mejoran significativamente cuando la radiación UV es combinada con otros reactivos como el H_2O_2 o el O_3 (Pera-Titus et al., 2004). Sin embargo, en el caso de los monoclorofenoles, las velocidades de reacción mediante la aplicación de la radiación UV llegaron a ser comparables a las obtenidas mediante la aplicación del sistema UV/ H_2O_2 (Tabla 1.4) (Benítez et al., 2000).

v) Radiación ultravioleta/Ozono (UV/ O_3)

La aplicación de este sistema se basa en la irradiación con luz ultravioleta de una disolución acuosa saturada en ozono, lo que conlleva a la formación in situ de peróxido de hidrógeno. La aplicación de este tratamiento a corrientes acuosas contaminadas con clorofenoles ha sido muy estudiado (Glaze et al., 1987, Kearney et al., 1987, Ku et al., 1996, 1997, Trapido et al., 1997-a, 1997-b, Hautaniemi et al., 1998, Benítez et al., 1999, 2000, 2001, Wang et al., 2004, 2005). En particular, Trapido et al. (1997-b), estudiaron la degradación de 4-clorofenol mediante este sistema, sin evidenciar un aumento de la velocidad de degradación del mismo en comparación con la obtenida mediante ozonización (Tabla 1.3). Estos resultados contrastan con los obtenidos por Benítez et al. (2000), quienes observaron un aumento importante de la constante cinética de degradación de 4-clorofenol mediante el sistema combinado UV/ O_3 (Tabla 1.3).

Tabla 1.3. Constantes cinéticas para la degradación de 4-clorofenol (C_0 : 0,3 – 0,4 mM, T: 25 °C).

Sistema	$k_{4\text{-cp}}$ (min^{-1})	Referencia
O_3	0,036	Trapido et al., 1997-b
UV/ O_3	0,039	
O_3 (pH: 2)	0,017	Benítez et al., 2000
O_3 (pH: 9)	0,239	
UV/ O_3	0,644	

vi) Radiación ultravioleta/Peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2)

Este método es uno de los tratamientos avanzados de oxidación más antiguo, basado en la generación de radicales $\cdot OH$ mediante la descomposición de la molécula de peróxido de hidrógeno por incidencia de radiación con una longitud de onda inferior a 400 nm.

Existen numerosos estudios en la literatura que utilizan esta técnica para eliminar los compuestos clorados presentes en efluentes acuosos (Lipczynska-Kochany y Bolton, 1992, Shen et al., 1995, 1996, Trapido et al., 1997-a, 1997-b, Benítez et al., 1999, 2000, 2001, Pouloupoulos et al., 2008). Entre ellos destaca el trabajo de Trapido et al. (1997-b), quienes estudiaron la eliminación de 4-clorofenol mediante UV/ H_2O_2 , siendo ésta efectiva, siempre y cuando se operó con un gran exceso de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 :4-cp; 100:1) y preferiblemente en medio ácido.

Entre los inconvenientes de este sistema destacan la necesidad de utilizar altas concentraciones de peróxido de hidrógeno y un elevado tiempo de exposición a la radiación ultravioleta, ya que la velocidad de fotólisis de las disoluciones

acuosas de peróxido de hidrógeno en estas condiciones son muy lentas (Pera-Titus et al., 2004).

vii) Foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe²⁺)

El sistema UV/H₂O₂/Fe²⁺ permite mejorar la eficiencia del proceso Fenton y la oxidación húmeda catalítica empleando catalizadores de hierro y peróxido de hidrógeno al producirse la interacción de la radiación UV con el catalizador de hierro en disolución o soportado. La velocidad de reacción del proceso depende de la concentración inicial de clorofenol, de la concentración de H₂O₂ y Fe²⁺, de la intensidad de radiación y del contenido en cloro del contaminante.

Diferentes estudios abarcan la aplicación de este sistema a efluentes acuosos que contienen clorofenoles, y ocasionalmente lo combinan con un tratamiento biológico posterior (Miller et al., 1988, Benítez et al., 2000, Pera-Titus et al., 2004, Al Momami et al., 2004, 2006, Bacardit et al., 2007, Bayarri et al., 2007). En ellos puede observarse que la velocidad de degradación de clorofenoles mediante el empleo de este sistema es superior a la obtenida con la aplicación de la radiación UV o el sistema UV/H₂O₂ siempre y cuando el clorofenol de partida tenga más de un átomo de cloro en su estructura, no encontrándose diferencias en la velocidad de degradación en el caso de los monoclorofenoles (Tabla 1.4) (Benítez et al., 2000).

Tabla 1.4. Constantes cinéticas para la degradación de 4-clorofenol a temperatura ambiente y pH 2.

Sistema	$k_{4\text{-cp}}$ (min^{-1})	Referencia
UV	0,564	Benítez et al., 2000
UV/H ₂ O ₂	0,601	
UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	0,642	

viii) Fotocatálisis

La fotocatalisis es un proceso catalítico basado en la absorción directa de energía radiante de una determinada longitud de onda, capaz de excitar a un sólido semiconductor, en cuya superficie se desarrollan reacciones de oxidación-reducción. Mediante estas reacciones se generan radicales libres muy reactivos, que reaccionan con las moléculas del contaminante convirtiéndolas en compuestos más oxidados. Numerosos semiconductores catalíticos han sido investigados para la destrucción de diferentes clorofenoles en disolución acuosa, entre los que se incluyen el dióxido de titanio, con diferencia el más empleado, y el sulfuro de cadmio (Davis et al., 1990, Bauer et al., 1999, Giménez, et al., 1999, Guillard et al., 1999, Malato et al., 2001, Matos et al., 2001, Herrmann et al., 2002, Fabri et al., 2006, Satuf et al., 2007, 2008).

Recientemente Satuf et al. (2008) realizaron un estudio cinético sobre la degradación fotocatalítica de 4-clorofenol empleando TiO₂, en el que el radical $\bullet\text{OH}$ actúa como principal agente oxidante. La conversión de 4-clorofenol fue total tras 8 h de reacción utilizando una concentración de catalizador de 1 g/L, no detectándose en ese momento intermedios de reacción aromáticos (4-clorocatecol, hidroquinona y benzoquinona). El valor de carbono orgánico total (COT) indicó que ciertos compuestos orgánicos no clorados, como aldehídos o ácidos carboxílicos, permanecían en el medio de reacción una vez finalizado el experimento. El pH de la mezcla no varió durante el ensayo (pH: 2,5), aspecto de gran importancia, ya que

tanto la velocidad de reacción como las propiedades ópticas del TiO_2 son función de esta variable (Satuf et al., 2007).

ix) Métodos electroquímicos

La aplicación de corriente eléctrica entre dos electrodos adecuados sumergidos en agua provoca reacciones químicas que generan radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales pueden actuar como agentes oxidantes de contaminantes, en este caso clorofenoles, presentes en un efluente acuoso (Vinodgopal et al., 1993, 1994, 1995, Brillas et al., 1998, Azzam et al., 2000, Martinez-Huitle y Brillas, 2009).

Azzam et al. (2000) analizaron la degradación de 4-clorofenol mediante oxidación electroquímica utilizando un ánodo de titanio. La influencia de la densidad de corriente, el pH y la concentración inicial de 4-clorofenol fueron las variables estudiadas. Las mayores velocidades de reacción tuvieron lugar a pH elevado (pH: 12,6), lográndose la completa eliminación de 4-clorofenol tras 2 h de reacción.

La eficacia del proceso puede mejorarse añadiendo al medio sales de hierro divalente y peróxido de hidrógeno, proceso conocido como electro-Fenton o fotoelectro-Fenton, cuando la radiación UV está involucrada en el mismo. Brillas et al. (1998) estudiaron la degradación de 4-clorofenol mediante estos sistemas y observaron un aumento de la tasa de degradación de la materia orgánica en presencia de sales de Fe^{2+} que actuaron como catalizador oxidando los radicales $\cdot\text{OH}$ del medio que habían sido electrogenerados a partir de H_2O_2 . El proceso fotoelectro-Fenton resultó ser el más eficiente al lograr la completa mineralización de 4-clorofenol después de 4 h de reacción aplicando una corriente de 100 mA.

1.2.5. Métodos sonoquímicos

La propagación de ondas ultrasónicas (20 – 2000 kHz) de alta potencia, en un líquido produce el crecimiento y colapso cíclico de las burbujas. Cuando una burbuja implota se alcanzan temperaturas ($T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presiones locales muy altas ($P > 100\text{ bar}$), y las moléculas de agua en estas condiciones tan extremas se disocian en radicales $\cdot\text{H}$ y $\cdot\text{OH}$, con los que reacciona la materia orgánica que se encuentra en su proximidad, produciéndose su oxidación.

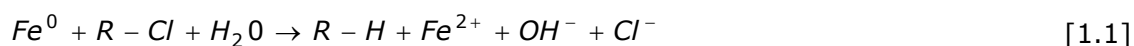
La eficacia de esta tecnología para la degradación de 4-clorofenol en disolución acuosa ha sido constatada por varios autores, observando que la degradación de estos compuestos se favorece con elevadas concentraciones iniciales del compuesto de partida y con el aumento del tiempo de exposición (Hao et al., 2004, Hamdaoui et al., 2005, Nanzai et al., 2008). Jiang et al. (2006) estudiaron la degradación de 4-clorofenol en disolución acuosa saturada en O_2 en el intervalo de frecuencia comprendido entre 20 y 800 kHz, empleando una potencia de 30 W. En estas condiciones identificaron como productos de reacción hidroquinona, 4-clorocatecol, Cl^- , CO, CO_2 y HCO_2H , y observaron que la máxima destrucción de 4-clorofenol tenía lugar a 200 kHz, frecuencia a la que se alcanzó el óptimo para la producción de radicales $\cdot\text{OH}$.

1.2.6. Métodos de reducción con agentes reductores distintos al H_2

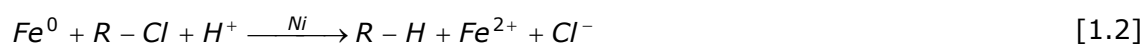
Basándose en la mayor susceptibilidad de las moléculas cloradas a reducirse, mediante el proceso de dechloración la molécula clorada se transforma en el hidrocarburo resultante de la eliminación de cloro (sustitución de cloro por hidrógeno). Entre los agentes reductores más empleados se encuentran los metales, entre los que destaca el hierro, el zinc o el aluminio, cuyo uso para el tratamiento de contaminantes organoclorados en aguas residuales y aguas

subterráneas representa una de las últimas tendencias en remediación medioambiental (Sweeny, 1981-a, 1981-b, Gillham y O'Hannesin, 1994, Lookman et al., 2004).

Wei et al. (2006) emplearon partículas de hierro metálico (C_{Fe} : 6 g/L) en el estudio de la degradación de 2,4-diclorofenol en disolución acuosa (C_{cp} : 20 mg/L) a 30 °C y 1 bar, mediante transferencia directa de electrones (ecuación 1.1), observando velocidades de desaparición de 2,4-diclorofenol muy lentas, ya que tras 1 h de reacción sólo el 5 % del reactivo de partida se había convertido.



La reducción de 4-clorofenol en agua, utilizando nanopartículas de Ni/Fe ha sido estudiada recientemente por Zhang et al. (2007). En el proceso global (ecuación 1.2), el Fe actúa como agente reductor mientras que el Ni cataliza la reacción. Fenol e iones cloruro fueron los únicos productos detectados tras la completa dechloración de 4-clorofenol. La velocidad de reacción mostró dependencia de la temperatura, concentración de Ni, relación Ni/Fe y del pH, favoreciéndose la reacción cuando se operó a pH ácido ($pH \approx 3$).



La reducción de compuestos organoclorados en disolución acuosa también ha sido realizada usando CO como agente reductor en condiciones suaves mediante la reacción de gas de síntesis (T: 100 °C, P_{CO} : 1 bar) y empleando como catalizador una disolución acuosa de $RhCl_3$ (Trabuco y Ford, 1999). La degradación de 1,2-dicloroetano dio lugar a la formación de etileno y etano, sin embargo la aplicabilidad de esta técnica no es muy prometedora dada la alta toxicidad del CO (Padilla et al., 2005).

Además de los metales, las partículas bimetálicas y el CO, todos ellos promotores de la reducción hidrolítica del agua, se han evaluado varias fuentes alternativas al H₂, como el ácido fórmico, sales inorgánicas o alcoholes, que pueden ser utilizados como donadores de hidrógeno (Ukisu et al., 2000, 2003, Urbano et al., 2001, Kopinke et al., 2004, Roy et al., 2004, Calvo et al., 2009).

Ukisu et al. (2000, 2003) emplearon 2-propanol como fuente de hidrógeno, en la hidrodecloración catalítica de PCBs, dioxinas, furanos y clorobencenos (T: 30 – 45 °C, P: 1 bar). En estos estudios se comprobó la efectividad de 2-propanol como fuente de hidrógeno, siendo el hidrógeno α de la molécula el que se transfiere de manera preferente a los compuestos clorados, mientras que el grupo hidroxilo actúa como una fuente menor de hidrógeno.

La hidracina y el ácido fórmico también se han utilizado como agentes reductores en la reacción de hidrodecloración de clorobenceno en disolución acuosa con un catalizador de Pd/Al₂O₃, a temperatura ambiente, con el fin de buscar una alternativa al H₂ como fuente de hidrógeno. La hidracina fue efectiva como donador de hidrógeno sólo en condiciones alcalinas, alcanzando una velocidad 30 veces más lenta que cuando se empleó H₂, mientras que el ácido fórmico resultó tan reactivo como el H₂ en condiciones ácidas y neutras de reacción pero fue menos reactivo en condiciones alcalinas (Kopinke et al. 2004). Éste último también ha sido utilizado como agente reductor en la hidrodecloración de 4-clorofenol en disolución acuosa con un catalizador de Pd/CA (Calvo et al., 2009). Los autores resaltan que la alta solubilidad en agua del ácido fórmico permite el tratamiento de aguas residuales con una alta concentración de contaminantes, lo que resulta una ventaja frente a la baja solubilidad del H₂ en este medio. La conversión de 4-clorofenol alcanzada fue superior al 95 % cuando se operó a 50 °C, con 500 mg/L de catalizador y una relación molar ácido fórmico/4-clorofenol de 500.

Roy et al. (2004) emplearon como fuente de hidrógeno agua saturada en hidrógeno y borohidruro sódico, además de H_2 , en las reacciones de hidrodecloración de 4-clorofenol y 2,6-diclorofenol, empleando un catalizador de Pd/Al_2O_3 . Los resultados obtenidos, mostraron la ineficiencia de los donadores de hidrógeno distintos del H_2 para llevar a cabo estas reacciones, pues utilizando agua saturada en hidrógeno y borohidruro sódico, la conversión de los reactivos fue poco significativa (Tabla 1.5).

Tabla 1.5. Hidrodecloración de 4-clorofenol y 2,6-diclorofenol, empleando distintas fuentes de hidrógeno (T: 23 °C, P: 1 bar) (Roy et al., 2004).

Reactivo	Condiciones de reacción	Productos de reacción (% moles)					
		4-cp	2,6-cp	2-cp	ph	c-ol	c-ona
4-cp	$Pd/Al_2O_3/H_2O$ saturada H_2	86,5			9,8	--	--
	$Pd/Al_2O_3/NaBH_4$	77,9			9,8	--	--
	$Pd/Al_2O_3/H_2$	12,9			21,2	--	56,9
2,6-cp	$Pd/Al_2O_3/H_2O$ saturada H_2		91,4	--	0,8	--	--
	$Pd/Al_2O_3/NaBH_4$		92,5	--	3,0	--	--
	$Pd/Al_2O_3/H_2$		--	3,6	21,5	--	58,2

1.3. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA

La hidrodecloración catalítica, empleando hidrógeno como agente reductor, se ha convertido en un proceso prometedor para la eliminación de diferentes contaminantes orgánicos clorados presentes en efluentes residuales (Murena y Gioia, 2002).

La reacción de hidrodecloración consiste en la rotura del enlace carbono-cloro de una molécula orgánica mediante su hidrogenación, convirtiéndose los compuestos orgánicos clorados en el correspondiente compuesto orgánico y el cloro es eliminado como HCl, el cual se encuentra disociado en el caso de reacciones en medio acuoso, lo que provoca una acidez fácilmente neutralizable en el medio de reacción.

Una reacción típica de hidrodecloración puede representarse mediante la siguiente expresión:



En una reacción de hidrodecloración tienen lugar las siguientes etapas:

- disociación de la molécula de H₂,
- hidrogenolisis del heteroenlace C-Cl,
- formación de los heteroenlaces H-C y H-Cl.

La hidrodecloración catalítica se utiliza en la síntesis de numerosos productos, en los que los compuestos clorados intervienen como intermedios de reacción, y en la transformación de subproductos obtenidos en determinados procesos en compuestos útiles para la síntesis de otros materiales. En lo que se refiere al tratamiento de efluentes contaminados con compuestos organoclorados, numerosos autores recogen el empleo de la hidrodecloración, tanto para el tratamiento de corrientes gaseosas como de efluentes líquidos.

Tradicionalmente las reacciones de hidrodecloración se han realizado en fase gas con la finalidad de paliar el impacto negativo sobre el medio ambiente de la emisión de compuestos organoclorados, entre los que destacan el tetracloruro de carbono, el cloroformo y el diclorometano, que contribuyen al calentamiento global

del planeta, a la formación del smog fotoquímico, y a la destrucción de la capa de ozono, y para evitar los efectos secundarios que puede provocar la aplicación de otras tecnologías de tratamiento como la incineración (Ordoñez et al., 2000, Bonarowska et al., 2001, de Pedro et al., 2006).

Aunque en menor extensión que en fase gaseosa, existe una tendencia creciente a estudiar la reacción de hidrodecloración de compuestos alifáticos y aromáticos en fase líquida, en los que la elección del disolvente tiene gran importancia, ya que tiene influencia en la solubilidad de los reactivos y en el mecanismo de reacción. Además, debe tenerse en cuenta la posibilidad de su recuperación, disponibilidad, precio y aspectos tóxicos y medioambientales (Urbano y Marinas, 2001). Como aplicación medioambiental, la hidrodecloración catalítica puede emplearse en el tratamiento de efluentes industriales o naturales contaminados que contengan compuestos organoclorados (Murena y Gioia, 2002).

El empleo de esta tecnología a escala de planta piloto fue aplicada por Kalnes y James (1988) y Brinkman et al. (1995) para el tratamiento de PCBs presentes en un efluente de aceite contaminado, de productos clorados generados en la industria petroquímica, y de los residuos provenientes del tratamiento de destilación de una corriente orgánica de ácido sulfúrico. En la Figura 1.2. se representa un esquema general del proceso.

En todos los casos el proceso de hidrodecloración se llevó a cabo de manera satisfactoria, alcanzando conversiones completas de los compuestos a tratar en condiciones suaves de reacción, resultando la aplicación de esta tecnología ventajosa frente a la incineración tanto desde el punto de vista económico como medioambiental.

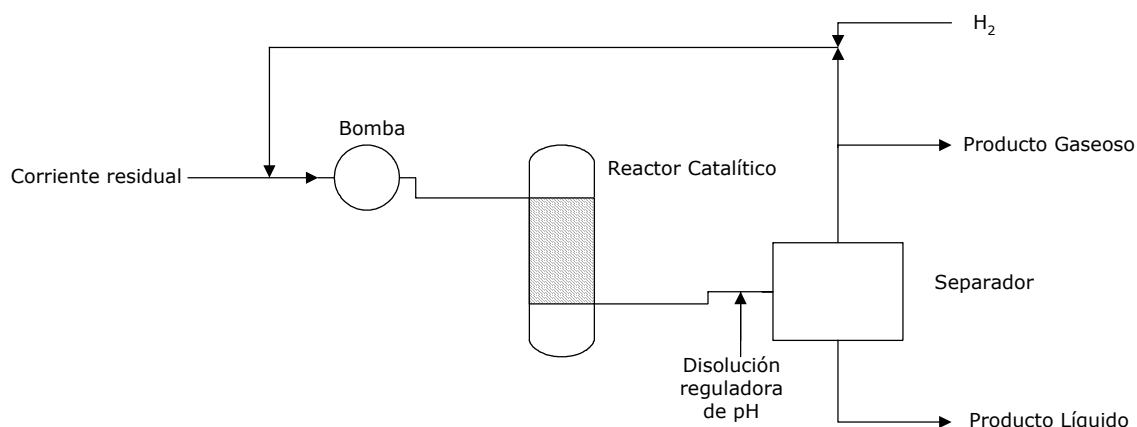


Figura 1.2. Diagrama de flujo del proceso a escala de planta piloto (Kalnes y James, 1988).

En general, la hidrodechloración catalítica presenta algunas ventajas con respecto a otros tratamientos de eliminación de compuestos clorados, incluyendo a los métodos tradicionales de oxidación, entre las que destacan (Yuan y Keane, 2003-b, Padilla et al., 2005):

- la transformación no destructiva del reactivo en condiciones suaves de operación, evitando la emisión directa de NO_x/SO_x ,
- la alta selectividad, asegurándose la ausencia de intermedios clorados parcialmente oxidados (dibenzo-*p*-dioxinas y dibenzofuranos) en el transcurso de la reacción,
- la retirada selectiva de Cl para generar productos reciclables.

Por otra parte, las principales desventajas de la hidrodechloración de clorofenoles en fase líquida son la baja solubilidad en agua de estos compuestos, el empleo de hidrógeno como agente reductor, lo que exige tomar medidas de seguridad especiales, y la pérdida de actividad progresiva que suelen sufrir los catalizadores, lo que aumenta de manera significativa los costes del proceso (Felis et al., 1999, Keane, 2005, Padilla et al., 2005).

1.3.1. Hidrodecloración catalítica de compuestos organoclorados en fase acuosa

En general, los estudios de hidrodecloración en fase líquida se realizan en fase orgánica o en mezclas orgánico-agua debido a la alta solubilidad de los compuestos clorados en líquidos orgánicos tales como metanol (Schüt et al., 1998, Concibido et al., 2005), etanol (Balko et al., 1993, Yakolev et al., 2000, Wu y Xu, 2004), *n*-hexano (Hashimoto y Ayame, 2003, 2005) e isooctano entre otros (Evdokimova et al., 2004, Golubina et al., 2006). Ukisu et al. (2000, 2003) y Cobo et al. (2008) estudiaron la reacción de hidrodecloración catalítica de clorobenzenos y dioxinas disueltas en 2-propanol, que además actuó como fuente de hidrógeno. Sin embargo, en los últimos años existe una tendencia creciente a trabajar en fase acuosa, con el objetivo de detoxificar aguas residuales industriales, con concentraciones de compuestos clorados inferiores a la de saturación en este medio, sin un consumo muy elevado de energía (Calvo et al., 2004, Keane, 2005).

Desde principios de los 90, momento en el que se publicaron los primeros estudios de hidrodecloración catalítica de compuestos organoclorados en fase acuosa, concretamente clorofenoles y tricloroetano (Hoke et al., 1992, Kovenklioglu et al., 1992), el número de publicaciones en este campo ha crecido de manera significativa. La Tabla 1.6 muestra los principales estudios de hidrodecloración catalítica en fase acuosa, donde se recogen los reactivos empleados, las condiciones de reacción, presión y temperatura, y los catalizadores y reactores utilizados, con el fin de dar una visión general de los aspectos más relevantes de esta reacción.

Tabla 1.6. Resumen de los trabajos en la literatura que estudian la HDC en fase acuosa.

Reactivo	Equipo de reacción	Catalizador (% w/w)	T (°C)	P (bar)	Referencia
Clorobenceno	Reactor slurry	4 % Pd/CA	70	1	Simakova y Semikolenov, 1991
Cloruro de bencilo					
Cloruro de decilo					
4-metoxiclorobenceno					
4-trifluorometilclorobenceno					
Clorotolueno					
Diclorobenceno					
1,3,5-triclorobenceno					
Hexaclorobenceno					
4-clorofenol					
4-cloroanilina					
2-clorofenol	Reactor slurry	5 % Pd/CA	35	2,4	Hoke et al., 1992
3-clorofenol					
4-clorofenol					
2,3-diclorofenol					
2,4-diclorofenol					
2,5-diclorofenol					
2,6-diclorofenol					
3,4-diclorofenol					
3,5-diclorofenol					
2,3,5-triclorofenol					
2,3,6-triclorofenol					
2,4,6-triclorofenol					
2,4,6-triclorofenol					
Pentaclorofenol					
1,1,2-tricloroetano	Reactor slurry	5 % Pd/CA 5 % Pt/CA 5 % Rh/CA 5 % Pd/Al ₂ O ₃	16 - 55	2,74 - 3,77	Kovenklioglu et al., 1992

Tabla 1.6 (continuación). Resumen de los trabajos en la literatura que estudian la HDC en fase acuosa.

Reactivo	Equipo de reacción	Catalizador (% w/w)	T (°C)	P (bar)	Referencia
1,2,4,5-tetraclorobenceno	Reactor slurry	5 % Pd/CA	50	1	Marques et al., 1993 Marques et al., 1994
Tetracloroetileno	Reactor slurry	1 % Pd/CA 0,5 % Pd/Al ₂ O ₃	25	1,1	Schreier y Reinhard, 1995
Tricloroetileno	Reactor slurry Reactor lecho fijo	5 % Pd/CA	21	1	Perrone et al., 1998
1,2-diclorobenceno Clorobenceno 4-clorobifenil Lindano Naftaleno Fenantreno	Reactor slurry	1 % Pd/Al ₂ O ₃	21	1	Schüt y Reinhard, 1998
2-clorofenol 3-clorofenol 4-clorofenol 2,3-diclorofenol 2,4-diclorofenol 2,5-diclorofenol 2,6-diclorofenol 3,4-diclorofenol 3,5-diclorofenol 2,4,5-triclorofenol Pentaclorofenol	Reactor slurry	4,5 % Ru/CA	25 – 80	3 – 5	Felis et al., 1999
4-clorofenol	Reactor cesta	0,5 – 5 % Pd/CA	30 – 85	2,8	Shindler et al., 2001
4-clorofenol	Reactor membrana	Nanopartículas de Pd	30 – 50	1 – 5	Bengtson et al., 2002

Tabla 1.6 (continuación). Resumen de los trabajos en la literatura que estudian la HDC en fase acuosa.

Reactivo	Equipo de reacción	Catalizador (% w/w)	T (°C)	P (bar)	Referencia
Clorobenceno 2-clorobifenil	Reactor slurry	5 % Pd/CA	30	1	Murena y Gioia, 2002
2,4-diclorofenol	Reactor slurry	1 – 10 % Pd/CA 1 % Pt/CA 5 % Rh/CA 5 % Ru/CA 1 % Pd/Al ₂ O ₃	0 - 30	1	Yuan y Keane, 2003-a Yuan y Keane, 2003-b
2-clorofenol 4-clorofenol 2,4-diclorofenol	Reactor slurry	1 % Pd/CA 1 % Pd/Al ₂ O ₃	0 - 30	1	Yuan y Keane, 2003-c Yuan y Keane, 2004 -a Yuan y Keane, 2004-b
2-clorofenol 4-clorofenol 2,4-diclorofenol	Reactor lecho fijo	0,5 % Pd/CA	25 - 100	1,8 - 6,0	Calvo et al., 2004
Clorobenceno	Reactor slurry	5 % Pd/CA	30	2 - 60	Murena y Gioia, 2004
4-clorofenol 2,6-diclorofenol Pentaclorofenol	Reactor slurry	5 % Pd/Al ₂ O ₃	25	1	Roy et al., 2004
4-clorofenol	Reactor slurry	4 % Ru - 1 % Pd/TiO ₂	50-150	6,9 – 27,6	Vaidya y Mahajani, 2004
4-clorofenol 2,4-diclorofenol Clorofeno	Reactor slurry	5 % Pd/CA	25	1	Xia et al., 2004
4-clorofenol	Reactor lecho fijo	0,5 % Pd/CA	50 - 75	2,4	Calvo et al., 2005
2-clorofenol 3-clorofenol 4-clorofenol 2,4-diclorofenol 3,5-diclorofenol	Reactor slurry	1 % Pd/Al ₂ O ₃	30 - 70	1	Keane, 2005

Tabla 1.6 (continuación). Resumen de los trabajos en la literatura que estudian la HDC en fase acuosa.

Reactivo	Equipo de reacción	Catalizador (% w/w)	T (°C)	P (bar)	Referencia
4-clorofenol	Reactor slurry	Ru/CA	40 - 80	4 - 10,8	Richard et al., 2005
4-clorofenol	Reactor lecho fijo	0,5 % Pd/CA	50 - 70	2,4	Calvo et al., 2006
Tetraclorometano					
Cloroformo					
1,1,1,2-tetracloroetano					
1,1,1-tricloroetano					
1,1,2,2-tetracloroetano					
1,2-dicloroetano	Reactor slurry	0,5 % Pd/Al ₂ O ₃			Mackenzie et al., 2006
Tetracloroetano					
Tricloroetano					
1,1-dicloroetano					
Clorobenceno					
Tricloroetano	Reactor slurry	Nanopartículas 12,7 % Pd - Au 0,02 % Pd - 0,10 % Au / MgO 0,04 % Pd - 0,23 % Au/SiO ₂ 1 % Pd/Al ₂ O ₃	25	1	Nufl et al., 2006
2,4-diclorofenol	Reactor slurry	1 % Pd/CA 1 % Rh/CA 0,8 % Pd - 0,2 % Rh/CA	30 - 85	1	Pozan y Boz, 2006
2,4-diclorofenol	Reactor slurry	1 % Pd/Al ₂ O ₃	10-30	1	Yuan y Keane, 2007
Atacloro	Reactor lecho fijo	0,5 % Pd/CA 0,5 - 10 % Ni/CA 0,5 - 5 % Cu/CA	35 - 100	2,4 - 6,0	Calvo et al., 2008
2,4-diclorofenol	Reactor slurry	1 - 5 % Pd/Al ₂ O ₃	30	1	Gómez-Quero et al., 2008
2-clorofenol					
3-clorofenol	Reactor slurry	5 % Pd/CA	25	1	Xia et al., 2009
4-clorofenol					

En algunos estudios las reacciones de hidrodecloración en fase acuosa se realizan con la presencia de una base (NaOH, KOH, NH₄OH), lo que generalmente origina un aumento de la velocidad de reacción (Felis et al., 1999, Yuan y Keane, 2004-a, 2004-b, Xia et al., 2009). Este hecho se puede explicar debido a que la base limita el envenenamiento del catalizador por HCl, permitiendo una mayor actividad del mismo en el tiempo. Además, en el caso de los clorofenoles, a pH elevado, el compuesto clorado aparece disociado en forma de clorofenolato, que parece ser la especie más reactiva (Felis et al., 1999). Sin embargo, es importante tener en cuenta el intervalo de pH de reacción pues aumentar el pH a valores muy elevados no asegura operar en el máximo de actividad catalítica. En la hidrodecloración catalítica de 2,4-diclorofenol con un catalizador de Pd/Al₂O₃, el intervalo comprendido entre pH 7 y 8 se mostró como el más favorable para llevar a cabo la reacción (Yuan y Keane, 2007).

Respecto a las condiciones de operación, en general, los ensayos de hidrodecloración se han realizado a temperatura y presión próximas a las ambientales. Los catalizadores utilizados en estas reacciones suelen mostrar una elevada actividad, con lo que no es necesario operar en condiciones severas de operación, lo que encarecería el proceso. Las temperaturas habituales de operación para tratamiento de clorobencenos y clorofenoles se encuentran en el intervalo comprendido entre 16 y 150 °C (Kovenklioglu et al., 1992, Vaidya y Mahajani, 2004). Diferentes autores han analizado la influencia de la temperatura, observando un aumento de la conversión del compuesto de partida al aumentar la temperatura de reacción.

Felis et al. (1999) estudiaron la hidrodecloración catalítica de 13 de los 19 isómeros de clorofenoles que se pueden encontrar en un efluente acuoso, empleando un catalizador de Ru/CA, en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 80 °C y a una presión de 3,5 bar. En la Figura 1.3, se representan los

resultados de velocidad de consumo del reactivo de partida calculados hasta alcanzar el 50 % de la conversión del mismo (R_{50}), en la reacciones de hidrodecloración realizadas para 10 de los compuestos estudiados a 25 y 80 °C. Se observa, por un lado, un aumento de velocidad de reacción asociado a un incremento de la temperatura del proceso, y por otro, se observa una tendencia decreciente de la velocidad de reacción con el aumento del número de átomos de cloro de la molécula de clorofenol.

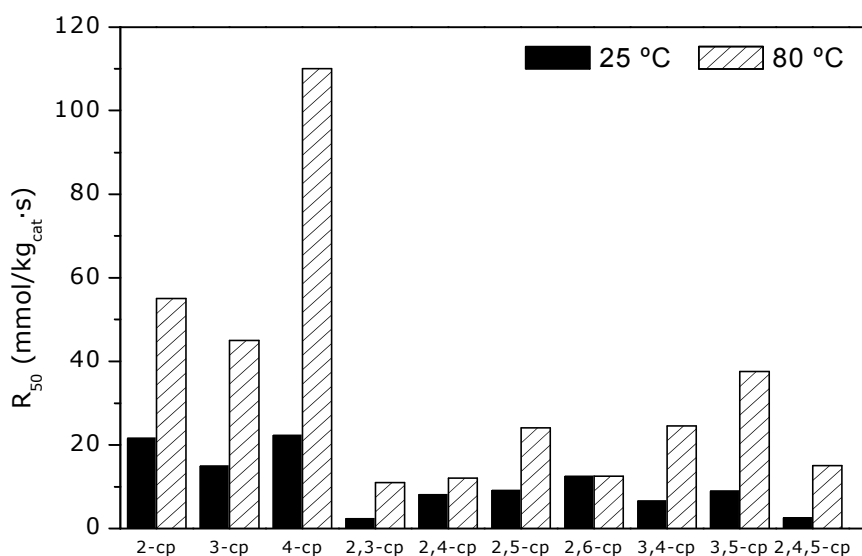


Figura 1.3. Hidrodecloración catalítica de distintos clorofenoles utilizando un catalizador de Ru/CA (Felis et al., 1999).

La temperatura de reacción, en las reacciones de hidrodecloración, no sólo afecta la conversión del compuesto de partida, sino que también influye en la distribución de los compuestos intermedios formados en el medio de reacción. Calvo et al. (2004) estudiaron la reacción hidrodecloración de 2,4-diclorofenol en continuo con un catalizador de Pd/CA en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 100 °C y a una presión de 2,4 bar. En la Tabla 1.7 se observa como el aumento de la temperatura de reacción va unido a un aumento de la conversión del reactivo de partida, que llegó a ser de 15 puntos porcentuales, cuando la temperatura se incrementó de 25 a 100 °C. La selectividad hacia los intermedios de reacción, fenol y 2-clorofenol, decreció un 48 y un 27 %, respectivamente,

mientras que la selectividad hacia los productos de reacción, ciclohexanona y ciclohexanol, llegó a ser 1,8 y 7,5 veces superior, con el mismo incremento de temperatura.

Tabla 1.7. Conversión y selectividad a productos de reacción en la hidrodecloración catalítica de 2,4-diclorofenol empleando un catalizador de Pd/CA (Calvo et al., 2004).

Condiciones de operación: τ : 27,3 kg_{cat}·h/mol, P: 2,4 bar.

Temperatura (°C)	Conversión (%)	2-cp (g producto/g reactivo convertido)	ph	c-ona	c-ol	HCl
25	57,4	0,026	0,122	0,235	0,024	0,314
50	67,4	0,022	0,117	0,340	0,025	0,304
75	79,2	0,030	0,085	0,391	0,141	0,352
100	83,2	0,019	0,063	0,417	0,204	0,303

Aunque existe una tendencia general a realizar estas reacciones a presión atmosférica, la influencia de la presión en la velocidad de reacción también ha sido evaluada por diversos autores. Un aumento de la presión del sistema, provoca un incremento de la solubilidad del hidrógeno, lo que podría favorecer la velocidad del proceso.

Murena y Gioa (2004) estudiaron el efecto de la presión de trabajo en la hidrodecloración de clorobenceno con un catalizador de Pd/CA, a 30 °C. En el amplio intervalo de presiones estudiado (2 - 60 bar), observaron un aumento progresivo de la velocidad de reacción con el aumento de la presión del proceso. Este aumento de la velocidad de reacción fue más acusado cuando la presión se incrementó entre 2 y 8 bar, intervalo en el que la velocidad de reacción se vio triplicada, pero dejó de ser relevante a partir de 20 bar (Tabla 1.8).

Tabla 1.8. Velocidad de reacción de la hidrodechloración de clorobenceno empleando un catalizador de Pd/CA (Murena y Gioa, 2004).

Condiciones de operación: T: 30 °C, w: 0,5 kg/m³.

P (bar)	2	4	6	8	20	30	60
r_{Cl-} (mol/L·s)	1,4·10 ⁻⁶	1,6·10 ⁻⁶	3,3·10 ⁻⁶	4,7·10 ⁻⁶	5,2·10 ⁻⁶	6,6·10 ⁻⁶	8,3·10 ⁻⁶

En el estudio de la reacción de hidrodechloración de 4-clorofenol realizado por Vaidya y Mahajani (2004), el efecto de la presión de hidrógeno fue evaluado en el intervalo comprendido entre 6,9 y 27,6 bar. Se detectó una dependencia lineal entre la velocidad de reacción y el aumento de la presión parcial de hidrógeno. Este mismo efecto fue observado por Felis et al. (1999), en la hidrodechloración del mismo reactivo con un catalizador de Ru/CA, pero en un intervalo de presiones más próximo a la presión atmosférica (3 y 5 bar).

Sin embargo, esta relación entre el aumento de presión y el incremento de la velocidad de reacción no se ha convertido en una regla general. En el estudio realizado por Calvo et al. (2008) sobre la hidrodechloración de alacloro en agua con catalizadores de Pd/CA, Ni/CA y Cu/CA, un aumento de la presión de hidrógeno en el intervalo comprendido entre 2,4 y 6,0 bar no originó variaciones significativas en la conversión de alacloro, siendo suficiente una presión reducida para una adecuada transferencia de hidrógeno a la fase líquida.

Generalmente, las reacciones de hidrodechloración se han llevado a cabo en reactores tanque, operando en continuo para la fase gas y discontinuo para la fase líquida. El reactor, donde se encuentra la disolución acuosa del compuesto organoclorado, es generalmente de vidrio y está encamisado, para lograr un perfecto control de la temperatura de operación. Además, se encuentra sellado para asegurar que la reacción se lleva a cabo en atmósfera de hidrógeno. En esta configuración, el reactor suele operar con el catalizador en suspensión. Para limitar

la existencia de limitaciones de transferencia por difusión externa o interna, la agitación del sistema se realiza por medio de un motor al que va acoplado una palanca de agitación, aunque ocasionalmente, se utilizan agitadores magnéticos, y el catalizador es introducido al reactor como un sólido finamente dividido (Felis et al., 1999, Yuan y Keane, 2003-a, Vaidya y Mahajani, 2004).

En reactores tanque agitado, la velocidad de agitación se ha convertido en uno de los parámetros fundamentales a tener en cuenta para la optimización del sistema de reacción. En una reacción trifásica, una efectiva mezcla evita la existencia de limitaciones al transporte de los reactivos, favoreciendo el contacto entre la interfase gas-líquido y líquido-sólido. La influencia de la velocidad de agitación en la reacción de hidrodecloración de 3-clorofenol fue estudiada por Keane (2005). Un aumento de la velocidad de agitación desde 100 a 750 rpm supuso un incremento en la conversión de 3-clorofenol. Sin embargo, velocidades mayores de agitación no afectaron a la conversión del reactivo (Figura 1.4). Esto parece indicar la existencia de limitaciones de transferencia de materia a velocidades de agitación bajas. La velocidad de 750 rpm se consideró la óptima, pues un aumento de la misma no ocasionó ninguna mejora del proceso, ya que aunque se asocia a una mayor velocidad de agitación una mejor transferencia de materia, valores muy altos pueden contribuir a la formación de vórtices o a la segregación de partículas de catalizador por atrición, lo que afectaría negativamente al proceso.

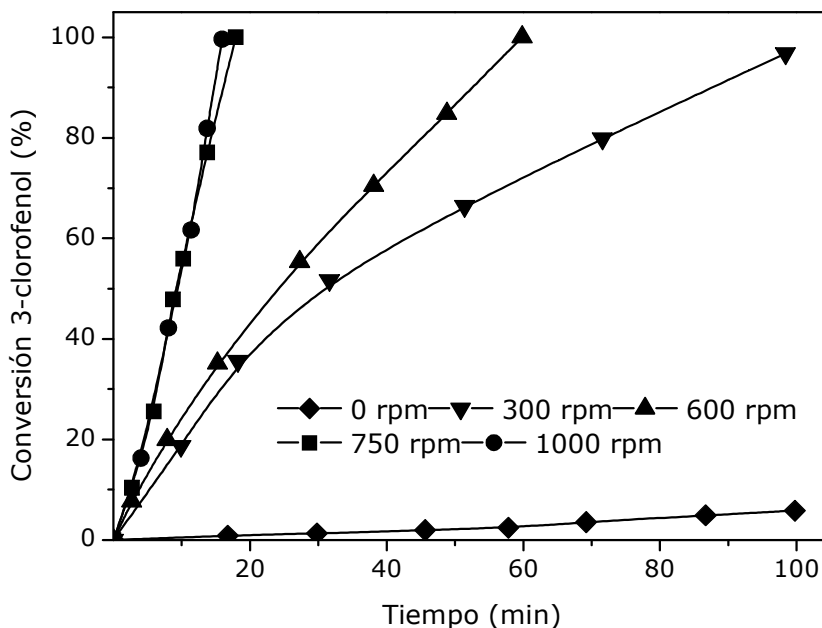


Figura 1.4. Evolución de la conversión de 3-clorofenol en función de la velocidad de agitación a 30 °C y 1 bar (Keane, 2005).

Además de los reactores tanque agitado, se han utilizado reactores de lecho fijo y reactores con membranas, los cuales permiten aproximarse más a una aplicación práctica de la reacción (Yuan y Keane, 2007). Calvo et al. (2006) estudiaron la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol en un reactor de lecho fijo de goteo continuo, con flujo descendente tanto del reactivo gas como del líquido, mientras que Perrone et al. (1998) llevaron a cabo la hidrodecloración de tricloroetileno en un reactor tubular de vidrio. Por su parte, Bengston et al. (2002), utilizaron un reactor de membrana catalítico. Las membranas, a las que se incorporaron nanopartículas de paladio, se usaron de manera simultánea para la concentración y la reacción de hidrogenación catalítica de 4-clorofenol en disolución acuosa, utilizando hidrógeno como agente reductor.

A pesar de que el objeto de numerosos estudios de hidrodecloración catalítica se centra en la detoxificación de efluentes contaminados, pocos de ellos reportan datos que muestren la eficiencia medioambiental del proceso. La

transformación de una molécula clorada en su correspondiente compuesto orgánico libre de cloro, junto con la identificación de los compuestos que forman parte del efluente tras llevarse a cabo la reacción, proporcionan una idea de la eficiencia del proceso. Sin embargo, existen algunos estudios en la literatura que profundizan más en este aspecto, relacionando la ecotoxicidad inicial del efluente de partida con la ecotoxicidad del efluente al final del ensayo (Calvo et al., 2004, Gómez-Quero et al., 2008).

La reacción de hidrodecloración ocurre rápidamente para todos los compuestos clorados y, en general, es seguida de una hidrogenación de los intermedios originados (Kovenklioglu et al., 1992). En la Figura 1.5 se muestra el esquema de la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol, compuesto modelo en este trabajo de investigación. En primer lugar, el reactivo de partida se hidrogena a fenol, y posteriormente éste se transforma en ciclohexenol mediante la adición de dos moléculas de hidrógeno. La mayor proporción de ciclohexenol formado corresponde al isómero ciclohexen-1-ol, y éste, prácticamente en su totalidad, se tautomeriza a ciclohexanona. Esta reacción de tautomerización es extremadamente rápida y prácticamente irreversible debido a la gran estabilidad de la ciclohexanona. Tanto la ciclohexanona como el ciclohexenol pasan a ciclohexanol con la adición de una molécula de hidrógeno. Si se dan las condiciones adecuadas, posteriormente se produciría la hidrogenólisis de ciclohexanol a ciclohexano con la adición de una molécula de hidrógeno. En condiciones más severas también se puede producir benceno a partir de la hidrogenólisis de fenol, o como consecuencia de la deshidratación de ciclohexanol para dar lugar a ciclohexeno, que posteriormente se deshidrogenaría para producir benceno (Talukdar et al., 1993, Shin y Keane, 1999, Yuan y Keane, 2003-a, Calvo, 2004).

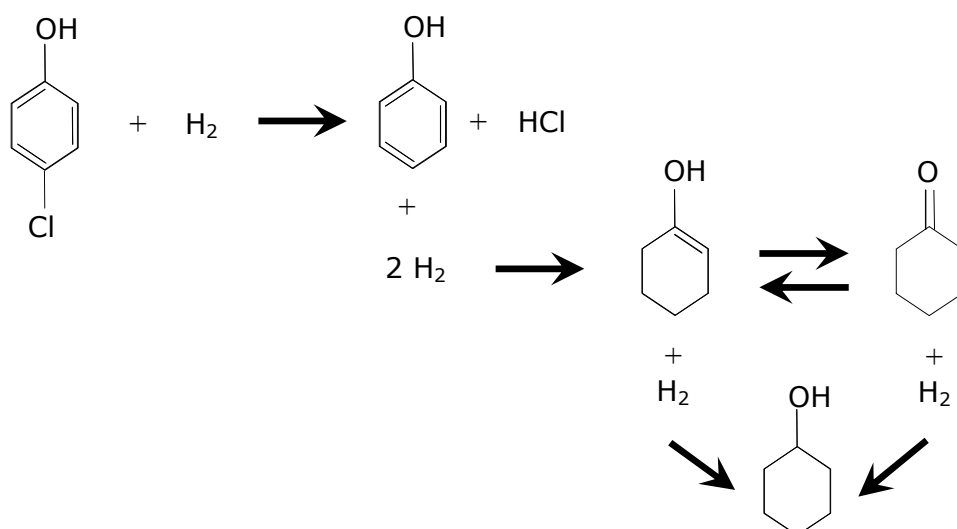


Figura 1.5. Esquema de reacción de la hidrodechloración de 4-clorofenol.

De acuerdo al anterior esquema de reacción, fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, son los productos no clorados resultantes de la hidrodechloración catalítica de un monoclórofenol en condiciones suaves de reacción. Calvo et al. (2004) observaron que los productos de la reacción de hidrodechloración son menos tóxicos que el reactivo de partida, como indican los valores de ecotoxicidad recogidos en la Tabla 1.9. El ciclohexanol es el producto de menor ecotoxicidad de los involucrados en la reacción de hidrodechloración y es, además, el más biodegradable, por lo que desde el punto de vista medioambiental, en las reacciones de hidrodechloración de clorofenoles se busca una alta selectividad hacia este producto de reacción (Ilori, 1999, Keane, 2005).

Los resultados de ecotoxicidad de ese estudio indicaron que el tratamiento de una corriente de 4-clorofenol en disolución acuosa mediante hidrodechloración catalítica utilizando catalizadores de Pd/CA ocasionó una reducción de la toxicidad del efluente de partida del 90 %, para una conversión de 4-clorofenol superior al 95 % (Calvo et al., 2004). Gómez-Quero et al. (2008) estimaron, usando la EC_{50} para *Daphnia magna* de cada uno de los compuestos de reacción, una reducción de la

toxicidad superior al 81 % en la reacción de hidrodecloración de 2,4-diclorofenol empleando catalizadores de Pd/Al₂O₃.

Tabla 1.9. Valores de ecotoxicidad (EC₅₀), unidades de ecotoxicidad (UT) (Microtox Acute Toxicity ISO 11348-3, 1998), y dosis letal 50 (DL₅₀) en ratas por vía oral, de 4-clorofenol, fenol, ciclohexanona y ciclohexanol (EPA, 440/5-80-032, 1980, Calvo et al., 2005).

Muestras (100 mg/L)	EC ₅₀ (mg/L)	UT	DL ₅₀ (mg/kg)
4-clorofenol	1,9	53,1	261
fenol	15,9	6,3	500
ciclohexanona	11,6	8,6	1620
ciclohexanol	18,5	5,4	2060

1.3.2. Catalizadores

Los catalizadores empleados en las reacciones de hidrodecloración suelen ser catalizadores sólidos, en cuya superficie se produce el contacto entre los reactivos presentes en el medio de reacción. Por este motivo, es deseable que el catalizador tenga una superficie muy desarrollada, caracterizada por una estructura porosa que proporcione una alta superficie con un tamaño de poro que permita el acceso a los reactivos (González Velasco et al., 1999).

En las reacciones de hidrodecloración se han examinado un elevado número de sistemas catalíticos, habiéndose encontrado varias variables que pueden afectar a la actividad y la selectividad de los catalizadores. Dichas variables pueden estar relacionadas con la síntesis o con la composición del catalizador. Entre los principales factores que influyen sobre la actividad del catalizador caben destacar el soporte catalítico, la fase activa y la dispersión metálica (Urbano et al., 2001).

La selección de un soporte se basa en la búsqueda de una serie de características deseables: que sea inerte, estable en las condiciones de reacción, regenerable, que posea las propiedades mecánicas necesarias, que presente la forma física adecuada a la estructura del reactor, alta superficie, porosidad y la naturaleza química necesaria para facilitar la dispersión de la fase activa, lo que permite obtener una gran superficie activa por unidad de masa de catalizador (Talukdar et al., 1993, Rodríguez-Reinoso, 1998).

En las reacciones de hidrodecloración se han empleado diferentes soportes entre los que destacan la alúmina y el carbón activo. La alúmina (Al_2O_3) es el soporte más utilizado en aplicaciones medioambientales y uno de los materiales más versátiles en ingeniería, debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y a su coste relativamente bajo. Se trata de un material anfótero del que existen distintos tipos con diferente área superficial, distribución de tamaño de poros, propiedades ácidas superficiales y estructura cristalina. Estas propiedades dependen de su preparación, pureza y del proceso térmico al que el sólido es sometido. Tras sufrir un proceso de precipitación y secado, es la calcinación a diferentes temperaturas la que determina la estructura cristalina final y las propiedades físicas y químicas de la alúmina. Los cambios que se producen en la alúmina monohidratada (boemita) en función de la temperatura de calcinación en atmósfera de aire, dan lugar a una amplia variedad de estructuras. A 500 °C, la boemita se transforma en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, empleada ampliamente como soporte catalítico por el desarrollo de una superficie específica que suele estar comprendida entre 100 y 200 m^2/g (Heck y Farrauto, 1995).

Por su parte, el carbón activo es un sólido orgánico con una superficie específica del orden de 500 a 1500 m^2/g . Se elabora a partir de sustancias orgánicas, generalmente residuos vegetales, que sufren un proceso de carbonización y activación (Rodríguez-Reinoso, 1998). Este material es

ampliamente utilizado como soporte para catalizadores heterogéneos debido a su alta superficie específica, su porosidad, y porque presenta una relativa baja reactividad. Cuando el carbón activo es utilizado como soporte en catalizadores metálicos, su rendimiento está determinado por la cantidad y tipo de grupos funcionales oxigenados en la superficie del carbón, por su dispersión metálica y su resistencia a la sinterización. La presencia de compuestos oxigenados en la superficie puede conferir nuevas propiedades como la ampliación de sitios donde anclarse los precursores metálicos durante la preparación del catalizador y la existencia de nuevos centros con propiedades ácido-base o redox (Moreno-Castilla et al., 1997, Gil et al., 1997). A continuación se describen las principales propiedades que presenta el carbón activo y que le convierten como soporte óptimo para las reacciones catalíticas:

- la estructura del carbón es resistente a una acidez y basicidad medias,
- la estructura es estable incluso a altas temperaturas ,
- su estructura porosa proporciona una distribución de tamaño de poros adecuada para que se produzca la reacción,
- aunque el carbón es normalmente hidrófobo, su superficie química natural puede ser modificada para aumentar su carácter hidrófilo,
- la fase activa puede ser recuperada a partir de la combustión del soporte, lo que es importante cuando como fase activa se incorporan metales preciosos,
- el coste del soporte de carbón es normalmente menor que el de los otros soportes catalíticos habituales como la alúmina o la sílice.

Las principales ventajas del uso de la alúmina como soporte en reacciones de hidrodecloración radican en la mejora de la estabilidad de los metales nobles utilizados como fase activa debido a las interacciones que se producen entre el metal y el soporte, su fuerza mecánica y su sistema interconectado de poros. Sin embargo, algunos autores afirman que este sólido es muy sensible al envenenamiento por el HCl producido en estas reacciones (Pirkanniemi et al., 2002, Kim et al.,

2005). En el caso del carbón activo, sus propiedades fisicoquímicas lo hacen prácticamente inerte al efecto del HCl formado durante la reacción. Sin embargo, es necesario un conocimiento del sólido en profundidad antes de utilizarlo como soporte para estas reacciones, ya que su capacidad de adsorción está directamente relacionada con su superficie, la distribución de poros y su composición superficial (Radovic et al., 2000, Urbano y Marinas, 2001).

Además del soporte, la fase activa empleada es una de las variables más importantes del catalizador. Ésta consiste en el agrupamiento químico de átomos que son directamente responsables de la actividad catalítica. Como fases catalíticas activas se han empleado metales de transición y/o sus óxidos, sulfuros, carburos y nitruros, los cuales presentan una extraordinaria capacidad para catalizar reacciones químicas, fundamentalmente debido a la multiplicidad de estados electrónicos superficiales de baja energía, que fácilmente pueden dar o aceptar electrones en los procesos de formación o ruptura de enlaces en la superficie (González Velasco et al., 1999).

La elección de una fase activa u otra puede influir tanto en la conversión final, como en la selectividad hacia los productos de reacción. Generalmente, los catalizadores con metales como paladio, rutenio, rodio, iridio, renio y platino originan buenos resultados en la hidrogenólisis de los enlaces carbono-halógeno. Entre ellos, el paladio parece ser el más interesante para la eliminación de átomos de cloro, debido a su amplia reactividad en reacciones de dehalogenación e hidrogenación, por lo que resulta ser el más empleado en este tipo de reacciones (Schüt et al., 1998, Wiersma et al., 1998, Alonso et al., 2002).

Kovenklioglu et al. (1992) llevaron a cabo la reacción de hidrodecloración de 1,1,2-tricloroetano con catalizadores de Pd, Pt y Rh soportados sobre carbón activo, a temperaturas (25 – 40 °C) y presiones suaves (2,74 - 3,77 bar), resultando el

catalizador de Pd mucho más activo que el de Pt o Rh, catalizadores con los que se lograron bajas conversiones del reactivo de partida después de 3 h de reacción (Tabla 1.10).

Tabla 1.10. Hidrodecloración de 1,1,2-tricloroetano en fase acuosa (Kovenklioglu et al., 1992).

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Tamaño de partícula de metal (µm)	Temperatura (°C)	Conversión (%)
Pd/CA	950	38	25	46
			40	50
Pt/CA	1350	27	25	9
Rh/CA	950	28	25	8
			40	22

La mayor actividad de los catalizadores de Pd en este tipo de reacciones se corroboró en un estudio sobre la hidrodecloración de 2,4-clorofenol a 0 °C (Yuan y Keane, 2003-b). Los catalizadores de Pt/CA y Ru/CA no mostraron actividad en la reacción de hidrodecloración, después de estar sometidos a las condiciones de reacción durante 8 h, y la actividad mostrada por el catalizador de Rh/CA fue significativamente más baja que la obtenida con el catalizador de Pd/CA. Esta misma tendencia se observó en el estudio de la hidrodecloración del mismo compuesto de partida con catalizadores de Pd y Rh soportados en carbón activo a 85 °C (Pozan y Boz, 2006). El catalizador de Pd resultó ser mucho más efectivo en la reacción de hidrodecloración que el catalizador de Rh, que presentó velocidades de degradación un orden de magnitud inferiores a las obtenidas con el catalizador de Pd. Las velocidades iniciales de degradación de 2,4-diclorofenol obtenidas en estos estudios, en función del catalizador utilizado, se recogen en la Tabla 1.11.

Tabla 1.11. Comparación de la velocidad de degradación de la hidrodechloración del 2,4-diclorofenol (Yuan y Keane, 2003-b, Pozan y Boz, 2006).

Catalizador	Velocidad inicial de degradación del 2,4-diclorofenol (mmol/g _M ·min)	
	Yuan y Keane (2003-b)	Pozan y Boz (2006)
Pd/CA	32	17,3
Rh/CA	6	1,8

En relación con la influencia del soporte en las reacciones de hidrodechloración en fase acuosa, Yuan y Keane (2003-c) realizaron la reacción de hidrodechloración de 2,4-diclorofenol, con catalizadores de Pd/CA y Pd/Al₂O₃, a 30 °C y 1 bar. Para ambos catalizadores, la conversión de 2,4-diclorofenol alcanzada resultó ser semejante y la ruta de reacción fue la misma. El catalizador de Pd/CA presentó una pérdida de actividad más severa que el catalizador de Pd/Al₂O₃, atribuible al descenso de superficie activa como consecuencia del uso del catalizador en reacción. En la Tabla 1.12 se recoge la caracterización de ambos catalizadores, frescos y después de ser utilizados en la reacción de hidrodechloración durante 2 h, y la velocidad inicial de reacción.

Tabla 1.12. Variación en las propiedades del catalizador como consecuencia de su utilización en la hidrodechloración de 2,4-diclorofenol (Yuan y Keane, 2003-c).

Propiedades	Pd/CA		Pd/Al ₂ O ₃	
	Fresco	Usado	Fresco	Usado
Area BET (m ² /g _{cat})	1037	550	160	162
Contenido Pd (% , w/w)	1,01	0,88	1,17	1,26
Velocidad inicial HDC (mmol/g _{cat} ·min)	337	24	299	190

En algunos estudios se presenta la utilización de dos metales como fase activa, con el objetivo de mejorar la actividad y tiempo de vida del catalizador, siendo parámetros claves durante su síntesis, el grado de interacción entre los dos metales y la distribución de cada uno de ellos en el soporte (Urbano y Marinas, 2001). Sin embargo, la utilización de catalizadores bimetálicos no asegura una mejora en la actividad. Pozan y Boz (2006) empleando un catalizador de Pd-Rh/CA no detectaron mejoras en la actividad mostrada por el catalizador monometálico de Pd/CA en la reacción de hidrodecloración de 2,4-diclorofenol.

La pérdida de actividad o desactivación mostrada por los catalizadores en las reacciones de hidrodecloración es una de las principales desventajas que presenta la aplicación de esta tecnología. Generalmente, la desactivación es atribuida a la formación de depósitos carbonos, a la sinterización o lixiviación de la fase activa o al envenenamiento del catalizador, aunque en el caso de la hidrodecloración en fase líquida son estos dos últimos aspectos los más relevantes (Aramendía et al., 2001, Yuan y Keane, 2004-b). Keane (2005) observó que la reutilización de un catalizador de Pd/Al₂O₃ en la hidrodecloración de 3-clorofenol en un reactor semicontinuo, conllevó un descenso acusado de la actividad del catalizador (Figura 1.6). Esta disminución de actividad pudo ser debida a la pérdida de Pd por lixiviación, a la modificación de la dispersión del catalizador y al envenenamiento del mismo por HCl, aspectos ya descritos en la hidrodecloración catalítica en fase líquida (Urbano y Marinas, 2001, Aramendía et al., 2001).

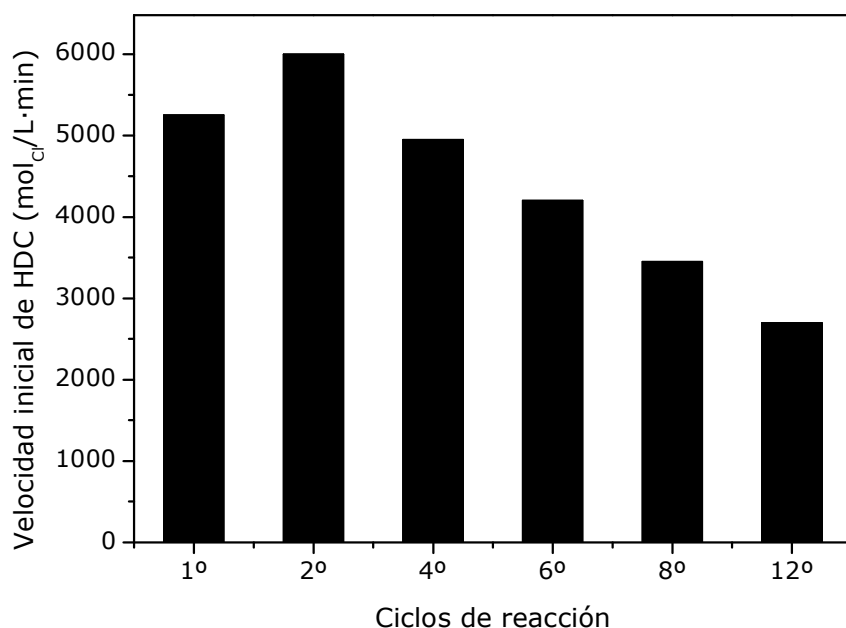


Figura 1.6. Efecto de la reutilización del catalizador en la velocidad de desaparición de 3-clorofenol a 30 °C y 1 bar (Keane, 2005).

Gran parte de los estudios realizados coinciden en que la actividad catalítica depende de la cantidad de metal expuesto, por lo que la dispersión metálica unida al tamaño de partícula de la fase activa se convierten en parámetros clave para el desarrollo de la reacción de hidrodecloración. La pérdida de dispersión metálica se asocia con la desactivación del catalizador, aunque no existe un consenso acerca de si la reacción de hidrodecloración es sensible o no a la estructura. Gómez-Quero et al. (2008) en la hidrodecloración de 2,4-diclorofenol empleando catalizadores de Pd/Al₂O₃ observaron una mayor actividad catalítica en los catalizadores con tamaños medios de partícula de metal inferiores a 5 nm. Sin embargo, Aramendía et al. (1999) y Gómez-Sainero et al. (2002), en la reacción de hidrodecloración en fase líquida de clorobenceno y tetracloruro de carbono, describieron un aumento de la velocidad de reacción cuando el tamaño de la partícula metálica aumentó en el intervalo comprendido entre 5 y 16 nm.

1.3.3. Estudios cinéticos

Existen pocos estudios en la literatura enfocados al estudio de la cinética de la reacción de hidrodecloración de compuestos organoclorados, los cuales resultan esenciales para la aplicabilidad de este proceso a escala industrial. En fase líquida, la hidrodecloración catalítica se lleva a cabo en un sistema trifásico, en el que interviene un sólido, el catalizador, un líquido, la disolución del compuesto organoclorado y un gas, el hidrógeno. Estos sistemas han adquirido gran importancia en los últimos años, aunque presentan el inconveniente de ir asociados a la posible existencia de limitaciones difusionales, tanto externa, que incluye la difusión gas-líquido y líquido-sólido, como interna, difusión de los reactivos desde la superficie del catalizador hasta los centros activos.

Felis et al. (1999) desarrollaron el primer estudio cinético de la hidrodecloración catalítica en fase acuosa utilizando el 4-clorofenol como compuesto modelo. Los ensayos de reacción se realizaron en un reactor semicontinuo utilizando 0,25 g de Ru/CA (4,5 % w/w) variando la temperatura de reacción (40 – 80 °C), la presión de hidrógeno (4 – 10,8 bar) y la concentración inicial de 4-clorofenol (101 – 311 mmol/L). Los experimentos se llevaron a cabo en exceso de NaOH (pH > 13), para neutralizar el HCl producido en la reacción y mantener una concentración alta de especies clorofenolato en el medio de reacción. De acuerdo a los resultados obtenidos, se propuso un esquema de reacción en serie en el que el 4-clorofenol reacciona con hidrógeno para dar fenol, que se hidrogena para formar ciclohexanol. Estos autores propusieron un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood, basado en la adsorción no disociativa del hidrógeno y la competencia entre este reactivo y el 4-clorofenol por los centros activos del catalizador. A partir de los valores de las velocidades iniciales de la reacción de 4-clorofenol a diferentes temperaturas se obtuvo un valor de la energía aparente del proceso de 41 kJ/mol.

Shindler et al. (2001) estudiaron la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol (C_0 : 10 mmol/L) empleando un catalizador de Pd/CA (1 % w/w), en un reactor cesta agitado (ω : 300 rpm), en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 85 °C y a una presión de hidrógeno entre 1,1 y 3,7 bar. En estas condiciones de reacción, el catalizador de Pd/CA presentó una selectividad a fenol del 100 %, no produciéndose la hidrogenación del anillo aromático. La desaparición de 4-clorofenol se atribuyó tanto a la conversión de este reactivo como consecuencia de la reacción de hidrodecloración como a la adsorción del mismo en el carbón activo. A partir del análisis cinético se determinó una dependencia de primer orden respecto de cada reactivo, 4-clorofenol e hidrógeno, obteniéndose un valor de 25 kJ/mol para la energía de activación aparente del proceso en el intervalo de temperaturas estudiado.

Recientemente, Yuan y Keane (2007) realizaron un estudio cinético de la reacción de hidrodecloración de 2,4-diclorofenol con un catalizador de Pd/Al₂O₃ (1 % w/w). Los ensayos fueron realizados en un reactor semicontinuo (ω : 1100 rpm), en los que se varió la concentración del reactivo de partida (2,8 – 37,9 mmol/L), la concentración de catalizador (0,03 – 0,4 g/L) y la temperatura de reacción (10 – 30 °C), operando en todos los casos a presión atmosférica. La evaluación de las limitaciones difusionales se llevó a cabo en un estudio previo (Yuan y Keane, 2003-a). Los resultados indicaron que el sistema operaba bajo limitaciones de transferencia de H₂, mientras que no existían limitaciones de transferencia líquido-sólido respecto al 2,4-diclorofenol. Un tamaño de partícula de catalizador inferior a 45 μ m permitió llevar a cabo la reacción en ausencia de limitaciones de difusión interna para ambos reactivos. De acuerdo a los datos obtenidos en el estudio cinético, se propuso un esquema de reacción en serie en el que el 2,4-diclorofenol reacciona con hidrógeno para producir 2-clorofenol, que posteriormente se hidrogena a fenol, y finalmente éste se transforma en ciclohexanona. Los datos experimentales de velocidad inicial de desaparición de 2,4-diclorofenol se ajustaron

a un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood, basado en la adsorción competitiva del H_2 y el 2,4-diclorofenol en la superficie de reacción. La adsorción del H_2 se produce de manera disociativa, siendo este el paso limitante del proceso. La energía de activación aparente del proceso fue de 45 kJ/mol.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS

A lo largo de este capítulo se recogen las características de los materiales utilizados para llevar a cabo la experimentación y se describen detalladamente los sistemas de reacción y las técnicas de análisis de sólidos o del efluente líquido utilizados para obtener los resultados que se presentan en esta Memoria.

2.1. CATALIZADORES

La hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa se llevó a cabo con catalizadores sólidos comerciales (Engelhard, Italia) y preparados en el laboratorio.

2.1.1. Catalizadores comerciales

Los catalizadores comerciales están constituidos por un metal noble, paladio, platino o rodio, como fase activa, soportado sobre γ -alúmina, con configuración en cáscara de huevo, o carbón activo granular. Éstos presentan un contenido en metal de 0,5 % w/w, y fueron sometidos a un tratamiento de reducción por el fabricante, con el fin de resultar activos en reacciones de hidrogenación, por lo que se presentan reducidos y secos. En la Tabla 2.1 se recoge la denominación utilizada para cada catalizador, así como su descripción.

Tabla 2.1. Ficha técnica de los catalizadores comercializados por Engelhard, S.A.

Catalizador	Código	Descripción
Pd/Al ₂ O ₃	5005	0,5 % w/w Pd soportado sobre esferas de Al ₂ O ₃
Pt/Al ₂ O ₃	7005	0,5 % w/w Pt soportado sobre esferas de Al ₂ O ₃
Rh/Al ₂ O ₃	8002	0,5 % w/w Rh soportado sobre esferas de Al ₂ O ₃
Pd/CA	42949	0,5 % w/w Pd soportado sobre CA granular
Rh/CA	45430	0,5 % w/w Rh soportado sobre CA granular

2.1.2. Catalizadores preparados en el laboratorio

Los catalizadores preparados en el laboratorio consistieron en una fase activa de paladio o rodio soportada sobre carbón activo granular comercializado por Merck. En la Tabla 2.2, se recogen los datos más relevantes de la ficha técnica de este carbón.

Tabla 2.2. Ficha técnica del carbón activo Merck.

Nombre comercial	K30263614
Diámetro de partícula	≤ 1,5 mm
Metales pesados	< 0,01 % w/w
Cenizas (600 °C)	< 5 % w/w
Sustancias solubles en ácido nítrico	< 5 % w/w
Sustancias solubles en agua	< 2 % w/w

Previamente a la preparación de los catalizadores se retiró la humedad que podía contener el carbón activo, utilizado como soporte, secándolo en estufa (Memmert 600) a 100 °C, y posteriormente se molturó y tamizó para alcanzar el tamaño de partícula deseado (entre 1 y 2 mm de diámetro). Como sales precursoras se emplearon cloruro de paladio y cloruro de rodio (PdCl₂ y RhCl₃), que tras su disolución en agua ácida se depositaron sobre el carbón activo mediante

impregnación a humedad incipiente. Esta impregnación se llevó a cabo adicionando lentamente, sobre el soporte, un volumen de disolución ácida de la sal precursora, que suele corresponder a un 130 % del volumen de poros del soporte. Posteriormente, el sólido se secó a temperatura ambiente durante 2 h y después a 60 °C durante 12 h. Finalmente, el catalizador se sometió a un proceso de calcinación en atmósfera de aire en una mufla (Hobersal 10-PR/200) a una temperatura de 200 °C durante 2 h y a un proceso de reducción en atmósfera de hidrógeno (50 mLN/min) en un horno tubular (Nabertherm R/60/750/12-C6 controller C6) a 100 °C durante 1,5 h. Ocasionalmente, previo al proceso de impregnación, el carbón activo se sometió a un tratamiento oxidante con una disolución de ácido nítrico 6 M, poniendo en contacto 1 g de carbón con 10 mL de dicha disolución a ebullición durante 20 min (Gil et al., 1997). Posteriormente, el carbón fue lavado con agua destilada y secado a 100 °C durante 12 h. En la Tabla 2.3 se recoge la nomenclatura utilizada para los catalizadores junto con una breve descripción de los mismos.

Tabla 2.3. Descripción de los catalizadores preparados en el laboratorio.

Catalizador	Descripción
Pd/CA-P	0,5 % w/w Pd soportado sobre carbón activo
Pd/CA-P _N	0,5 % w/w Pd soportado sobre carbón activo previamente sometido a un tratamiento oxidante con HNO ₃
Rh/CA-P	0,5 % w/w soportado sobre carbón activo
Rh/CA-P _N	0,5 % w/w Rh soportado sobre carbón activo previamente sometido a un tratamiento oxidante con HNO ₃

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

El conocimiento de la composición global, superficial, estructural y morfológica del catalizador es esencial para su posterior aplicación, dado que su

actividad será función de algunas de estas propiedades. En la Tabla 2.4 se resumen las distintas técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores junto con una descripción de la información que proporcionan.

Tabla 2.4. Técnicas de caracterización.

Técnica	Información suministrada	Equipo	Lugar de realización
Adsorción-desorción de N ₂	Área superficial, volumen de poros (mesoporosidad y microporosidad)	Autosorb-1 Quantachrome	Ingeniería Química (UAM)
Espectrometría de masas de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-MS)	Contenido en fase activa de los catalizadores soportados sobre carbón activo	ICP-MS Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex	SIIdI (UAM)
Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	Contenido en fase activa de los catalizadores soportados sobre alúmina	TXRF EXTRA-II (Rich & Seifert)	SIIdI (UAM)
Análisis elemental	Composición química elemental (C, H, N, S)	LECO CHNS-932	SIIdI (UAM)
Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)	Concentración y estado de oxidación de la fase activa en la superficie del catalizador	VG Escalab 200	Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)
Desorción térmica programada de CO y CO ₂ en atmósfera de N ₂ (TPD)	Determinación de los grupos oxigenados en la superficie del catalizador	Siemens Ultramat 22	Ingeniería Química (UAM)
Reducción térmica programada (TPR)	Determinación del consumo y liberación de hidrógeno del catalizador	CHEM-BET 3000 Quantachrome	Chemical Engineering, Heriot-Watt University (Edinburgh)
Microscopía electrónica (SEM)	Espesor de la capa activa en los catalizadores soportados sobre Al ₂ O ₃	Philips XL 30	SIIdI (UAM)
Microscopía electrónica (TEM y STEM)	Distribución de la fase activa sobre el soporte y determinación del tamaño de partícula	JEOL 2100F	Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

2.2.1. Análisis de la estructura porosa

La estructura porosa de los catalizadores se determinó a partir de la realización de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K (Autosorb-1 Quantachrome). Previamente a la realización de las isotermas, las muestras (0,15-0,25 g) se desgasificaron a 250 °C ó 150 °C, en función de si se trataban de catalizadores soportados sobre alúmina o carbón activo, respectivamente. La desgasificación se realizó durante 12 h a vacío, para asegurar que la superficie del catalizador quede limpia, seca y libre de especies adsorbidas.

El valor de la superficie específica de los catalizadores se calculó a partir de los datos correspondientes a presiones relativas de 0,03 a 0,3 utilizando la ecuación BET. El volumen de microporos se calculó a partir de la rama de desorción de la isoterma mediante el método "t", mientras que el volumen de mesoporo estrecho (2 - 8 nm) se determinó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido entre presiones relativas de 0,385 y 0,787 (Lippens et al., 1964).

2.2.2. Determinación del contenido de metal

La determinación cuantitativa del contenido de metal de los catalizadores se realizó por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), en el caso de los catalizadores soportados sobre carbón activo, y mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), en los catalizadores soportados sobre alúmina. Ambos ensayos se llevaron a cabo en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la UAM.

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo se basa en la excitación, mediante un gas plasmógeno (Ar), de los electrones más externos. El tiempo de vida medio de un átomo excitado es breve, y su vuelta al estado

fundamental va acompañada de la emisión de un fotón de radiación. Cada elemento emite esta radiación a una determinada longitud de onda, dando lugar a un espectro de emisión característico. Para llevar a cabo el análisis se realizó una disgregación previa de la muestra mediante su digestión con agua regia y posterior tratamiento en horno microondas de alta presión (Milestone ETHOS PLUS), a una potencia de 500 W durante 40 min. Los análisis de los espectros de emisión se realizaron en un espectrofotómetro ICP-MS Elan 6000 Perkin-Elmer Sciex acoplado a un detector de masas.

Por medio de la fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF), una muestra es irradiada en condiciones de reflexión total, emitiendo fotones secundarios característicos de cada uno de los átomos presentes en ella. La emisión de rayos X secundarios es medida mediante un espectrofotómetro de TXRF EXTRA-II (Rich & Seifert), equipado con una lámpara de tungsteno y un detector de Si (Li) de alta resolución.

2.2.3. Análisis elemental

La composición elemental (C, H, N y S) de los catalizadores soportados sobre carbón activo se determinó mediante un analizador LECO CHNS-932 acoplado a una microbalanza MX5-METTLER TOLEDO.

Este microanálisis se basa en la oxidación total de la muestra por una combustión instantánea y completa que transforma la muestra en productos de combustión (CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2) que mediante un gas portador (He) son arrastrados hasta unos sensores individuales y selectivos para CO_2 , H_2O y SO_2 por celdas de infrarrojos que aseguran una medición libre de interferencias y rápida, al realizarse al mismo tiempo que se está produciendo la combustión. Estos gases,

posteriormente, son eliminados para poder medir el N_2 por termoconductividad diferencial.

2.2.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se aplica como método general para el estudio de la estructura de la materia, a través de la determinación de las energía de ligadura de los electrones de una forma precisa. Con la aplicación de esta técnica se determinó la concentración superficial y el estado químico de la fase activa que forma parte del sólido (Campos, 2002).

Los espectros XPS se obtuvieron en un equipo VG Escalab 200 provisto de un analizador electrónico semiesférico y una fuente de emisión de rayos X con ánodo doble de Mg-Al. Para todas las muestras analizadas se realizaron los espectros generales de la superficie mediante un barrido energético que alcanzó los 1200 eV, con el fin de determinar los elementos presentes en la superficie del catalizador. Para eliminar el efecto de carga, las energías de ligadura se corrigieron tomando el pico de C 1s como referencia (284,8 eV). Los valores de las energías de ligadura de los electrones en los orbitales 3d del Pd y 3d del Rh, medidos en el máximo de los picos respectivos, se utilizaron para determinar el estado químico de las especies presentes en la superficie de los catalizadores. El ancho de pico a la mitad de su altura (FWHM) permite tener una idea del número de especies que dan lugar a un determinado pico en el espectro (Moulder et al., 1995).

Los espectros XPS de los catalizadores de Pd evidenciaron dos bandas con una diferencia de energía en torno a los 5,2 eV, que se corresponden con la observada para el doblete resultante del nivel 3d. El valor de FWHM para ambos picos indicó la existencia de dos picos solapados, que en el caso del nivel $3d_{5/2}$, uno de ellos se sitúa a una energía de enlace de $\sim 335,5$ eV y el otro en $\sim 337,0$ eV,

que pueden atribuirse a la especie metálica de Pd (Pd^0) y a la especie electrodeficiente (Pd^{n+}), respectivamente (de Pedro et al., 2006).

El mismo hecho se observó en los catalizadores de Rh, en los que se evidenciaron dos bandas con una diferencia de energía en torno a los 4,74 eV, que se corresponden con la observada para el doblete del nivel 3d y cuyo valor de FWHM para ambos picos indicó la existencia de dos especies de rodio. La banda energética centrada en $\sim 307,2$ eV, corresponde a la especie metálica de Rh (Rh^0), y la centrada en $\sim 309,5$ eV se asocia a la especie electrodeficiente (Rh^{n+}) (Halttunen et al., 2001).

Las proporciones de cada una de las especies identificadas en los catalizadores se determinó mediante deconvolución de la curva común, fijando los valores anteriormente comentados y teniendo en cuenta que la intensidad entre las líneas d de los dobletes tienen una relación 2:3.

La deconvolución de los espectros de la fase activa de cada catalizador fresco y tras ser utilizado en reacción se recogen en el Anexo I de esta Memoria.

2.2.5. Desorción térmica programada (TPD)

La desorción térmica programada (TPD) se empleó para la determinación de la composición química de la superficie del carbón activo que actúa como soporte de los catalizadores, a través de la descomposición de los grupos oxigenados que evolucionan como CO y CO_2 al someter la muestra a un calentamiento progresivo a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 ($1\text{ LN}/\text{min}$). El equipo empleado para realizar este análisis consta de un horno en el que se localiza un reactor de cuarzo, donde se deposita la muestra ($\sim 0,1\text{ g}$) sobre un lecho de lana de cuarzo. El control de la temperatura se realiza mediante un controlador que

recibe la señal de un termopar en contacto con la muestra y el caudal de gas se regula mediante un controlador de flujo másico (Brooks, 5850 TR). Los gases de salida se conducen a dos analizadores de infrarrojo cercano (Siemens, Ultramat 22), mediante los cuales se determina la concentración de CO y CO₂ en el gas de salida.

La desorción de los diferentes grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón, en forma de CO y CO₂, tiene lugar en función de la temperatura de calentamiento. En general, el CO₂ aparece a menores temperaturas que el CO, y suele atribuirse a la descomposición de ácidos carboxílicos, lactonas y anhídridos carboxílicos, mientras que la liberación de CO se realiza a temperaturas más altas y se asigna, fundamentalmente, a la descomposición de grupos fenólicos e hidroquinónicos, carbonílicos y quinónicos. La descomposición de éteres y pironas, origina la liberación de CO₂, e incluso de CO a altas temperaturas (Moreno-Castilla et al., 1995 y 1998, Figueiredo et al., 1999, Calvo et al., 2005). En la Tabla 2.5 se recogen las tendencias generales establecidas para la asignación de grupos en función de la temperatura.

Tabla 2.5. Asignación de grupos funcionales para análisis por TPD.

Grupo Funcional	Gas desorbido	Temperatura de desorción (°C)
Ácidos carboxílicos	CO ₂	100 - 400
Lactonas	CO ₂	500 - 700
Anhídridos carboxílicos	CO, CO ₂	400 - 600
Fenoles e Hidroquinonas	CO	600 - 700
Carbonilos y Quinonas	CO	700 - 900
Éteres	CO	550 - 850
Pironas	CO, CO ₂	800 - 1000

2.2.6. Reducción térmica programada (TPR)

El uso de esta técnica se empleó para determinar la existencia de especie no reducida de la fase activa en los catalizadores y la temperatura a la que se produce dicha reducción. El análisis se realiza registrando la temperatura a la que se produce un consumo de hidrógeno, al someter a la muestra ($\sim 0,1$ g) a un calentamiento progresivo a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, hasta los $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una corriente de gas inerte (He) que contiene un 5% v/v en hidrógeno ($17\text{ mLN}/\text{min}$). Estos ensayos se llevaron a cabo en un CHEM-BET 3000 (Quantachrome), provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) y utilizando el software TPR Win para la adquisición de datos.

La representación de la curva de desorción térmica programada para cada uno de los catalizadores frescos se recoge en el Anexo II de esta Memoria.

2.2.7. Análisis morfológico mediante microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para la determinación del espesor de la capa activa en los catalizadores con configuración en cáscara de huevo. El microscopio electrónico utilizado Philips modelo XL 30, acoplado a un analizador EDAX DX4i, permitió determinar el espesor de la capa activa en la matriz de alúmina, mediante diferencia de contraste entre ésta y la capa metálica. Para el análisis, las muestras se dispersaron en un portamuestras recubierto de carbono y un adhesivo para mantener fijas las partículas del sólido.

2.2.8. Análisis morfológico mediante microscopía electrónica TEM y STEM

Utilizando microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM) se determinó la distribución de tamaño de las partículas metálicas en el sólido, así como la determinación de un tamaño medio de partícula, lo que puede dar una idea de la dispersión metálica en el catalizador.

El análisis morfológico se realizó en un microscopio electrónico JEOL 2100F con un punto de resolución de 0,19 nm acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDXS, INCA x-sight, Oxford Instruments) utilizado para realizar el análisis químico de la superficie.

Las muestras se trituraron a un tamaño inferior a 100 μm y se suspendieron en etanol. La dispersión de esta suspensión se realizó en ultrasonidos durante 10 min, y posteriormente se depositó en un rejilla de carbono-cobre, dejándola secar a temperatura ambiente durante 24 h.

La determinación del diámetro medio de partícula de fase activa y la distribución de tamaños de la misma se realizó tras la medida del diámetro de más de 200 partículas en cada muestra, mediante el software Scion Image (Scion Corporation). El diámetro medio de partícula ($\overline{d_i}$) se determinó aplicando la ecuación 2.1 (Krishnankutty et al., 1995):

$$\overline{d_i} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad [2.1]$$

donde n_i representa el número de partículas con un diámetro d_i . A partir de este valor se calculó la dispersión metálica mediante la ecuación 2.2, asumiendo un

modelo de partícula metálica esférica sobre la superficie del soporte (Freel et al., 1972).

$$D(\%) = \frac{6 \cdot 10^5 \cdot P_M}{\rho_M \cdot \sigma_M \cdot N_A \cdot d} \quad [2.2]$$

donde P_M corresponde al peso atómico del metal (Pd: 106,42 g/mol, Rh: 102,91 g/mol), ρ_M es la densidad del metal (Pd: 12,02 g/cm³, Rh: 12,40 g/cm³), σ_M es el área efectiva de un átomo de metal (Pd: 7,87·10⁻²⁰ m²/átomo, Rh: 7,52·10⁻²⁰ m²/átomo), N_A corresponde al número de Avogadro y d al diámetro de partícula metálica expresado en nm.

2.3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL PARA LAS MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los ensayos de actividad se realizaron en un reactor trifásico tipo cesta agitado (Autoclave Engineers), que en principio operó en discontinuo para la fase líquida y posteriormente fue modificado para suministrar el reactivo en disolución acuosa al reactor de manera continua.

2.3.1. Experimentación en discontinuo

En la Figura 2.1 se muestra un esquema del reactor cesta agitado que opera en discontinuo para la fase líquida y en continuo para la fase gas. El reactor se encuentra acoplado a un mecanismo de sujeción (Bench Top Standf) que permite, a través de una manivela, el desplazamiento vertical del reactor para su carga y descarga.

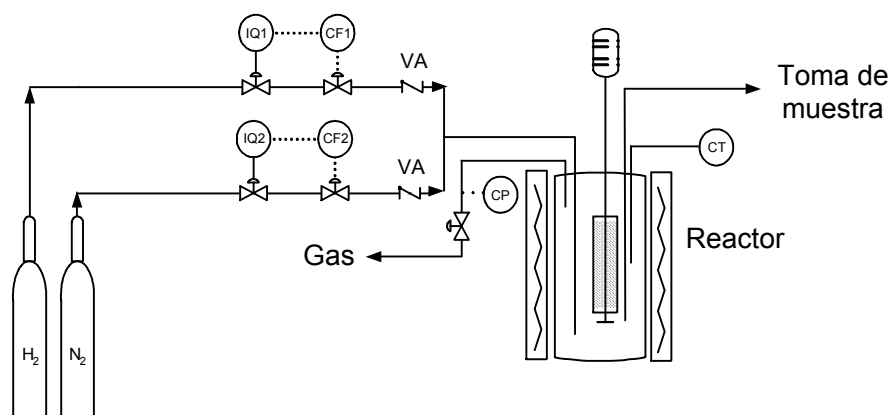


Figura 2.1. Esquema de la instalación experimental: (IQ): indicador de caudal, (CF): controlador de caudal, (VA): válvula antirretorno, (CP): controlador de presión, (CT): controlador de temperatura.

El reactor es un tanque cilíndrico, de 300 mL de capacidad, con una longitud interna de 17 cm y un diámetro interno de 4,6 cm. La vasija de reacción se encuentra recubierta por una camisa, a través de la cual se controla la temperatura de reacción mediante dos termopares tipo K, uno de ellos situado en el interior del tanque en contacto con el medio de reacción, y el otro colocado en la pared interna de la camisa.

La agitación de la disolución se realiza mediante un eje de rotación de 50 cm de longitud, acoplado a una turbina, y en el que se pueden distinguir tres zonas. La primera, en la parte superior, en donde se localiza el motor unido mediante una junta tórica al eje de rotación para permitir el giro. Dentro del tanque, en la parte intermedia del eje, se localiza la cesta de reacción en la que se introduce el catalizador, e inmediatamente después de la cesta, al eje de rotación va acoplado un sistema de paletas (Dispersimax Turbine), que ayuda a homogeneizar el medio de reacción, facilitando la mezcla entre el gas que accede al reactor y el medio de reacción, evitando la formación de zonas muertas.

La cesta en la que se introduce el catalizador, modelo Carberry Spining Catalyst Basket (Autoclave Engineers), es de diseño cruciforme, con una capacidad de 41 cm³, en la que las partículas del catalizador están distribuidas en cuatro celdas forradas de malla metálica, de manera que cada celda se comporta como un reactor diferencial, a través de las cuales la disolución acuosa fluye a elevada velocidad.

El tanque de reacción se cierra herméticamente y es fijado en la parte superior de la sujeción, sellándose mediante una junta tórica de Viton y seis tornillos (Eze-Seal).

El equipo permite la regulación y control de los parámetros de reacción (caudal de gases, temperatura del reactor, presión, velocidad de agitación), que están centralizados en un autómata que envía la señal a un ordenador en el que el software (Adkir) permite el control de la reacción.

Temperaturas de reacción inferiores a 30 °C se alcanzaron con ayuda de un baño termostatzado (Julabo 13), empleando un enfriador por inmersión (Julabo FT 400). Para ello, el reactor se sumergió en un recipiente de vidrio cilíndrico de 1 L (Simax), que se empleó como ocasional camisa refrigerante.

2.3.1.1. Procedimiento experimental

Una vez que el catalizador se introduce en la cesta catalítica y el volumen de disolución de 4-clorofenol se encuentra en el tanque de reacción, el reactor es sellado herméticamente. Los ensayos de reacción se llevan a cabo de acuerdo a las siguientes sesiones:

- Sesión 1 (30 min), sesión de estabilización. Durante este período de tiempo, el equipo alcanza las condiciones de reacción (presión, temperatura y velocidad de reacción), utilizando un gas inerte (N_2).
- Sesión 2 (180 min), sesión de reacción. Una vez alcanzadas las condiciones de operación de cada ensayo, el N_2 es sustituido por H_2 y comienza la reacción. Alícuotas del efluente de reacción ($< 0,5$ mL) son recogidas a diferentes tiempos de reacción para su posterior análisis.
- Sesión 3 (10 min), sesión de enfriamiento. En esta sesión el H_2 es sustituido por N_2 , se suspende la agitación y la temperatura y la presión de trabajo comienzan a descender.
- Sesión 4, sesión de finalización. El reactor se abre y se recoge un volumen considerable del efluente de reacción para su posterior análisis. El catalizador se extrae y se seca en estufa, para ser sometido a diferentes análisis de caracterización.

2.3.2. Experimentación en continuo

Con la finalidad de poder utilizar el reactor operando en continuo tanto para la fase gas como para la fase líquida se realizó una modificación del equipo descrito en la experimentación en discontinuo.

En primer lugar, se incorporó al sistema de reacción una bomba que posibilita la impulsión continua de la disolución acuosa del contaminante al reactor. Concretamente la dosificación de líquido, almacenado en un depósito de vidrio protegido de la luz de 2 L de capacidad a temperatura ambiente, se realiza mediante una bomba cromatográfica de desplazamiento positivo (GILSON 307 5SC) que puede operar en un intervalo de caudal comprendido entre 0,005 y 5 mL/min y soporta presiones de hasta 600 bar.

La introducción de líquido al sistema tiene lugar a través de una tubería de acero inoxidable 316L de 1/16" de diámetro interno, acoplada al sistema de toma de muestra del reactor original mediante una reducción de 1/16" a 1/8" de acero inoxidable, de manera que la tubería de toma de muestra original se comporta en el nuevo sistema como la línea de acceso de líquido al reactor.

Los compuestos de reacción que forman parte de la corriente líquida junto con el exceso de hidrógeno gas que se alimenta al reactor, salen del mismo a través de un filtro de Hastelloy C-276 sinterizado de 10 μm , que protege al sistema de válvulas de posibles partículas de catalizador que, por atrición, pueden atravesar la malla de la celda. Este filtro, que determina el volumen de líquido del reactor (160 mL), está acoplado a un adaptador y situado en la salida de gases del reactor original, que es ahora la conducción de salida del efluente líquido y gaseoso. Éstos son conducidos al exterior a través del sistema de control de presión, consistente en una válvula micrométrica de control servoposicionada de amplio campo útil de trabajo. La precisión en el control de presión es excelente y el flujo de gas y líquido en la salida es continuo y constante. A la salida de la válvula se ha acoplado una tubería de acero inoxidable 316L de 1/8" de diámetro interno que finaliza en una válvula de tres vías (Swagelok SS41-GXS2). La corriente de salida esta conectada a un lavador de gases donde se acumula el efluente líquido, conectado por su parte superior a una tubería que conduce el gas de salida al exterior. La toma de muestra se realiza a través de otra de las vías de la válvula conectada a una conducción de PTFE.

Los demás elementos que forman parte del sistema de reacción, entrada de gases, sistema de agitación y sistema de control de la temperatura, mantuvieron su configuración original. En la Figura 2.2, se muestra un esquema del reactor adaptado para operar en continuo tanto para la fase gas como para la fase líquida.

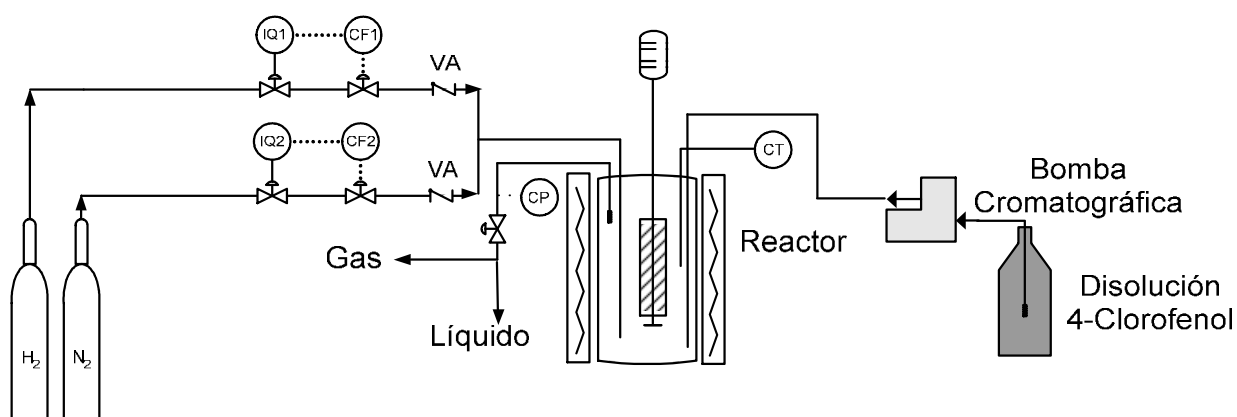


Figura 2.2. Esquema de la instalación experimental: (IQ): indicador de caudal, (CF): controlador de caudal, (VA): válvula antirretorno, (CP): controlador de presión, (CT): controlador de temperatura.

2.3.2.1. Procedimiento experimental

Los ensayos, para esta configuración del equipo de reacción, se realizan de acuerdo a las siguientes sesiones:

- Sesión 1 (30 min), sesión de estabilización. Durante este período de tiempo, el equipo alcanza las condiciones de reacción (temperatura y velocidad de reacción), utilizando un gas inerte (N_2).
- Sesión 2 (100 h), sesión de reacción. Una vez alcanzadas las condiciones de operación de cada ensayo, el N_2 es sustituido por H_2 y comienza el aporte del reactivo líquido al tanque de reacción. En función del caudal de líquido utilizado se espera el tiempo suficiente para la toma de muestra de reacción. En el caso de los ensayos de estabilidad del catalizador, la toma de muestra se repite cada 6 - 12 h hasta completar el experimento. En los ensayos en los que se modifica el caudal de alimentación de 4-clorofenol (0,5 - 4,0 mL/min), se realizan varias tomas de muestra para cada caudal hasta que se confirma que el sistema se encuentra en estado estacionario, momento

en el que la concentración de los compuestos que forman parte del efluente de reacción de las diferentes muestras tienen una variación inferior al 3 %.

- Sesión 3 (10 min), sesión de enfriamiento. En esta sesión el H_2 es sustituido por N_2 , se suspende el aporte de disolución de 4-clorofenol y la agitación y la temperatura de operación comienzan a descender.
- Sesión 4, sesión de finalización. El catalizador es extraído y secado para ser sometido a diferentes análisis de caracterización.

En todos los ensayos llevados a cabo con este reactor, empleando catalizadores soportados en carbón activo, se realizó la adsorción previa por parte del catalizador de una disolución de 4-clorofenol con una concentración de 100 mg/L en el propio equipo de reacción, con el objeto de alcanzar el estado estacionario en el menor tiempo posible.

2.4. EQUIPOS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS EMPLEADOS

El efluente de reacción, compuesto por 4-clorofenol, fenol, ciclohexanona, ciclohexanol y HCl, se analizó mediante distintas técnicas analíticas para determinar la concentración de cada uno de sus componentes. Además, se realizó el análisis de la ecotoxicidad del efluente resultante utilizando un ecotoxímetro, con el fin de evaluar la diferencia de ecotoxicidad entre el influente y el efluente.

2.4.1. Cromatografía de gases con detector de masas

El análisis cualitativo del efluente de reacción se realizó mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas (CG/MS), siendo el detector de masas usado un “detector de trampa de iones” (DTI).

Debido a que el influente de reacción es una disolución acuosa de 4-clorofenol, se llevó a cabo la extracción de los compuestos orgánicos disueltos en la fase acuosa empleando cartuchos de fase sólida SEK-Pak Plus 18 (Waters) y utilizando acetonitrilo (CH_3CN , Sigma-Aldrich) como disolvente.

Una vez extraídos los compuestos orgánicos en acetonitrilo, la muestra se analizó en un CG/MS (Saturn 2100 T, Varian), cromatógrafo de gases (CG 3900), inyector (1177) y detector de masas (Saturn 8410). La columna capilar del equipo tiene una fase estacionaria apolar de sílice fundida y dimetil polisilano (Meta X5 Tracsil5), de 30 m de longitud por 0,25 mm de diámetro. Para evitar posibles interferencias en el análisis, el equipo cuenta con un filtro de humedad, hidrocarburos y oxígeno para el gas portador. En la Tabla 2.6 se recoge el método de análisis utilizado.

Tabla 2.6. Método de operación en el CG/MS.

INYECTOR	Split: 20			
	Temperatura: 250 °C			
	Caudal de gas portador (He): 1 mLN/min			
COLUMNA	T (°C)	Velocidad Rampa (°C/min)	Tiempo de mantenimiento (min)	Tiempo total (min)
	60		1,00	1,00
	105	3	1,00	17,00
	140	25	1,00	19,40
	280	50	2,00	24,00
DETECTOR MASAS	Tiempo (min)		Masas observadas (g/mol)	
	0,00 – 4,00		No detecta ninguna masa	
	4,00 – 24,00		Detecta masas entre 15 y 180 g/mol	

Una vez establecido el método de análisis se llevó a cabo la calibración del mismo, mediante el uso de patrones externos identificando cada compuesto con su

tiempo de retención en la columna. Un ejemplo del cromatograma resultante tras el análisis de una muestra se recoge en la Figura 2.3.

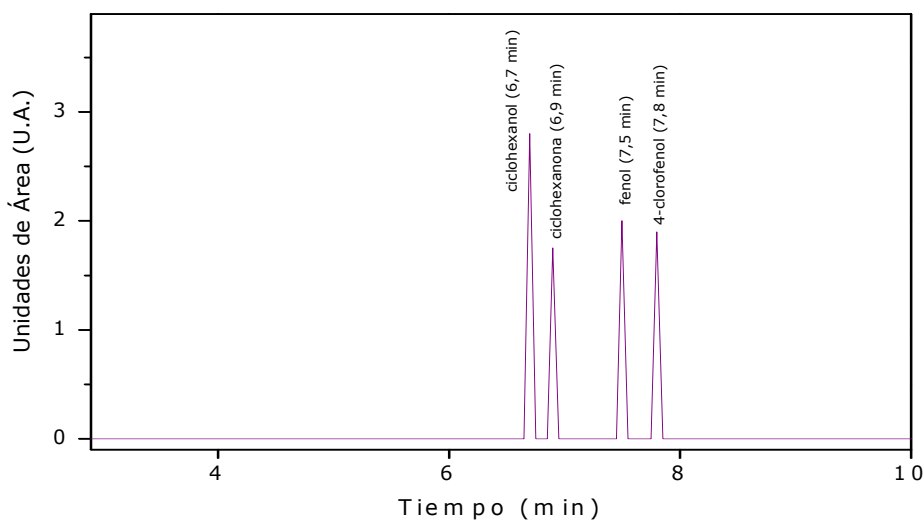


Figura 2.3. Cromatograma tipo del efluente de reacción obtenido mediante CG/MS.

En los casos en los que a partir de este análisis no se consiguieron determinar todos los componentes de la reacción, las muestras se analizaron en un CG/MS (Varian CP-3800) dotado con un inyector automático CP-8200/SPME (microextracción en fase sólida). La columna utilizada fue de tipo capilar (factor Cour VF-5ms) de 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro. Para llevar a cabo la microextracción en fase sólida se empleó un cartucho de fibra (Carbowax/Divinilbenceno Bellow-green), siendo el tiempo de adsorción de 20 min y el de desorción de 5 min. En la Tabla 2.7 se recoge el método de análisis empleado.

La técnica permitió determinar cualitativamente compuestos, cuyos espectros se compararon para la asignación de picos con los recogidos en la base de datos del equipo (Nist 98).

Tabla 2.7. Método de operación en el CG/MS con microextracción en fase sólida.

INYECTOR	Split: 20			
	Temperatura: 220 °C			
	Caudal de gas portador (He): 1 mLN/min			
COLUMNA	T (°C)	Velocidad Rampa (°C/min)	Tiempo de mantenimiento (min)	Tiempo total (min)
	40		15,00	15,00
	250	15	1,00	30,00
DETECTOR	Tiempo (min)		Masas observadas (uma)	
MASAS	0 – 30		Detecta masas entre 40 y 600 uma	

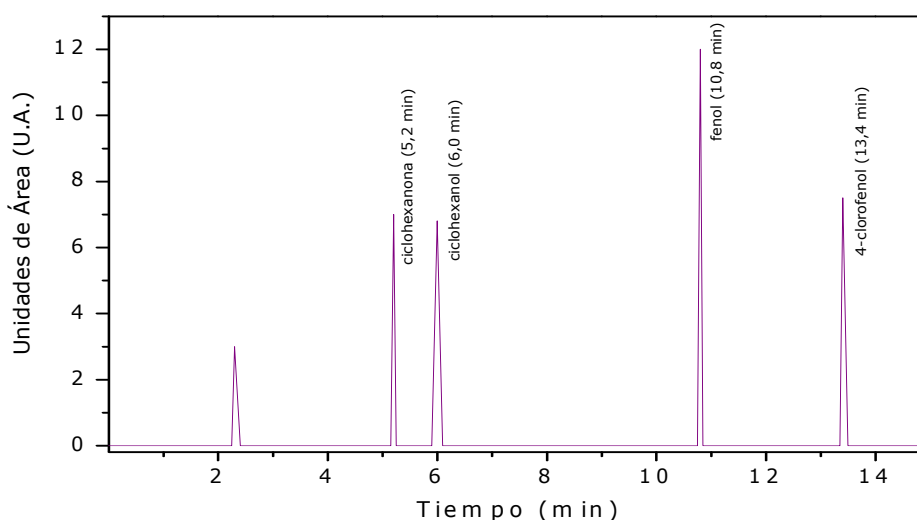
2.4.2. Cromatografía de gases con detector de ionización de llama

La cromatografía de gases con detector de ionización de llama (FID) se utilizó con el mismo fin que el CG/MS. El cromatógrafo de gases empleado (CG 3900 Varian), con inyector (1177), contiene una columna capilar de fase estacionaria muy polar (CP-Wax 52 CB, Varian), construida en acero inoxidable, con 30 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno, que soporta una temperatura máxima de 265 °C, cuando trabaja con rampa de temperatura. La inyección de 1 µL de muestra se realizó a través de un inyector automático (Autosampler CP-8400). En la Tabla 2.8 se muestra el método optimizado para el análisis de las muestras.

En la Figura 2.4 se muestra un cromatograma tipo, donde se observan los tiempos de retención de los diferentes compuestos orgánicos en la columna. Una vez optimizado el método se realizó una calibración con patrón externo para ser capaz de cuantificar en términos de concentración los diferentes compuestos del efluente salida de la reacción.

Tabla 2.8. Método de operación en el cromatógrafo de gases con detector FID.

INYECTOR	Split: 20			
	Temperatura: 150 °C			
	Caudal de gas portador (N₂): 30 mLN/min			
COLUMNA	T	Velocidad	Tiempo de	Tiempo total
	(°C)	Rampa	mantenimiento	(min)
		(°C/min)	(min)	
	70		1,00	1,00
	240	15	4,67	17,00
DETECTOR FID	Temperatura: 300 °C			
	Caudal de H₂: 30 mLN/min			
	Caudal de aire: 300 mLN/min			

**Figura 2.4.** Cromatograma tipo del efluente de reacción en el CG/FID.

2.4.3. Cromatografía líquida de alta resolución

La cuantificación de 4-clorofenol y fenol se realizó, además, mediante esta técnica cromatográfica, con la finalidad de validar los datos obtenidos mediante cromatografía de gases. Se empleó un cromatógrafo de líquidos (Prostar, Varian) con detector Diode Array 330 con lámpara de deuterio. El detector Diode Array permite el análisis en diferentes longitudes de onda que corresponden al espectro

de absorción del UV. La fase móvil es impulsada mediante una bomba, y las muestras son inyectadas empleando un inyector automático. La separación de los analitos se produce en la columna por diferencia de polaridad entre fases. La fase móvil que transporta el analito es una mezcla 1:1 de acetonitrilo y agua, con un caudal de 1 mL/min. La fase estacionaria, con relleno de fase inversa C-18, está situada en el interior de una columna de 15 cm de longitud con un diámetro interior de 4,6 mm (Valco Microsorb-MW 100-5 C-18).

Los parámetros principales para detectar la concentración de los compuestos presentes en el efluente resultante de la reacción son la longitud de onda (280 nm), la temperatura del horno donde se encuentra la columna (40 °C) y el tiempo de cromatograma (6 min). Un ejemplo del cromatograma típico se muestra en la Figura 2.5.

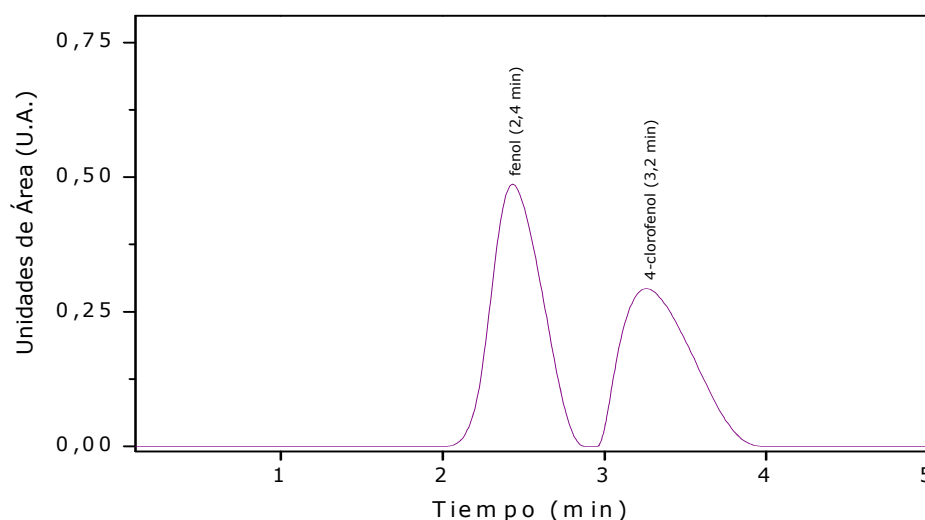


Figura 2.5. Cromatograma tipo del efluente de reacción en el HPLC.

2.4.4. Cromatografía iónica

El HCl producido durante la reacción se determinó a partir de la concentración de cloruros detectados en el medio, mediante un cromatógrafo iónico (Metrohm), utilizando una columna modelo Metosep A Supp 5 como fase

estacionaria y 0,7 mL/min de una disolución tampón $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ con concentraciones 1,0 mM/3,2 mM como fase móvil. En la Figura 2.6 se muestra un cromatograma típico obtenido con este equipo.

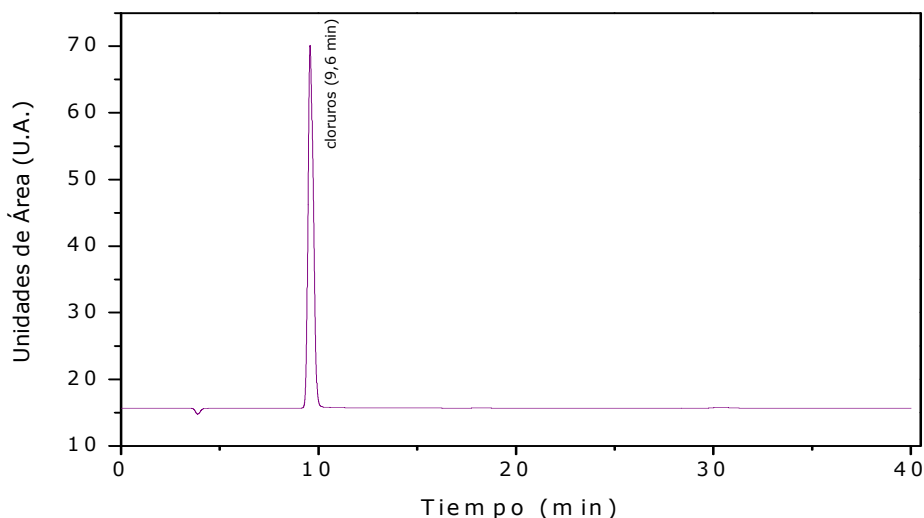


Figura 2.6. Cromatograma tipo del efluente de reacción en el cromatógrafo iónico.

2.4.5. Analizador de carbono orgánico total

La cantidad de carbono en las muestras de reacción se determinó mediante un analizador de carbono orgánico total TOC-Vcsh, Shimadzu. Con este analizador se determina la concentración de carbono total y de carbono inorgánico presentes en cada muestra, calculando por diferencia el carbono orgánico. Para la determinación del carbono total la muestra se oxida con aire a 680 °C en un reactor de cuarzo relleno de esferas de catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El CO_2 formado se cuantifica en un detector de infrarrojos. Para la determinación del carbono inorgánico, se inyecta una nueva porción de muestra a un depósito en el que se acidifica con ácido fosfórico (25 % w/w). En estas condiciones, el carbono inorgánico, originado como consecuencia de la existencia de carbonatos o bicarbonatos, se desprende en forma de CO_2 y se cuantifica mediante el detector de infrarrojos.

2.4.6. Sistema de medida de la ecotoxicidad

La ecotoxicidad biológica de compuestos o efluentes acuosos se cuantificó mediante el test básico de toxicidad Microtox Acute Toxicity Test correspondiente a la norma ISO 11348-3 (1998), que consiste en poner en contacto una muestra potencialmente contaminante con bacterias luminiscentes bioindicadoras.

La ecotoxicidad de 4-clorofenol y de los productos de reacción se determinó empleando un ecotoxímetro SCI 500 Analyzer (Microtox). Como microorganismo indicador se emplearon bacterias marinas luminiscentes liofilizadas de *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*).

El ensayo de ecotoxicidad es un método estandarizado que sigue un protocolo muy rígido. Las bacterias se suministran liofilizadas y son reconstituidas por suspensión en 1 mL de disolución acuosa de NaCl (0,7 % w/w). Las bacterias tienen una vida útil de 8 h, ya que a partir de ese tiempo se reproducen tan rápidamente que comienzan a agotarse los nutrientes y la respuesta no se mantiene. En la reacción responsable de la producción de luz, la enzima luciferasa cataliza la oxidación del Flavin mononucleótido. Esta reacción está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y, por tanto, es indicativo del estado metabólico de la célula. Una disminución en la luminiscencia supone una reducción en la respiración celular, es decir, en la producción de energía. Por lo tanto, este ensayo no es de mortalidad sino de inhibición metabólica.

La luminiscencia se determinó empleando un luxómetro, dispositivo que cuantifica la intensidad de luz emitida por fluorescencia. La inhibición metabólica conlleva una reducción de la emisión de la luz proporcional a la toxicidad del compuesto ensayado hasta alcanzar la muerte de la bacteria. Los datos de

reducción de la luminosidad son tratados para obtener un valor estandarizado de ecotoxicidad.

El proceso está controlado por la temperatura de incubación, de forma tal que el ecotoxímetro mantiene todas las celdas a 15 °C excepto la que contiene la solución original de bacterias que está a 5 °C para evitar una proliferación excesiva. El tiempo de contacto bacterias-muestra al que se realizan las medidas, es habitualmente de 5 min para compuestos orgánicos, aunque en efluentes reales la legislación exige un tiempo de 15 min. El pH óptimo debe oscilar entre 6 y 8, pues valores de pH inferiores a 6 ó superiores a 8 multiplican la ecotoxicidad de las muestras.

El procedimiento experimental consiste en poner en contacto una solución con una concentración conocida de bacterias luminiscentes con diferentes diluciones de la muestra contaminante. La reducción en la emisión de luz provocada por el efecto del tóxico sobre el metabolismo bacteriano indica la relación dosis-respuesta.

A partir del tratamiento de los datos se calcula la dosis inhibitoria, IC_{50} , la cual se define como la dilución que hay que aplicar a la muestra para conseguir un efecto inhibitorio del 50 %. Por ejemplo, si la IC_{50} es de un 10 % significa que 10 partes de la muestra con 90 partes de agua consiguen disminuir en un 50 % el metabolismo de las bacterias, por lo tanto, cuanto menor sea la IC_{50} mayor es la ecotoxicidad del efluente.

El calculo de la IC_{50} se calcula empleando un factor γ para cada una de los datos de emisión obtenidos según la ecuación 2.3:

$$\gamma = R_t \cdot \frac{I_0}{I_t} - 1 \quad [2.3]$$

donde I_0 corresponde al valor de emisión de luz de una muestra que no ha sido puesta en contacto con muestra contaminante e I_t a los valores de emisión de luz obtenidos a 5 y 15 min del contacto de la muestra contaminante con bacterias. R_t es un factor de corrección que se calcula para determinar la respuesta en el test obtenida por el contacto de disolución diluyente con bacterias en ausencia de muestra contaminante (ecuación 2.4):

$$R_t = \left[\frac{I_t}{I_0} \right]_{\text{blanco}} \quad [2.4]$$

La representación gráfica de la ecuación 2.5 se ajusta mediante regresión lineal, obteniéndose la ordenada en el origen y la pendiente de dicha ecuación.

$$\log \gamma = n + m \cdot \log(\text{concentración del tóxico}) \quad [2.5]$$

Un efecto inhibitorio del 50% se alcanza para un valor de γ igual a 1. Sustituyendo el valor de γ en la ecuación 2.5 se obtiene la concentración cuyo valor corresponde a la dosis inhibitoria IC_{50} . Las unidades de toxicidad (UT), referente de toxicidad de cara a la legislación, se determinan a partir de la IC_{50} de acuerdo a la ecuación 2.6. El límite legal en vertidos a la red integral de saneamiento para la Comunidad de Madrid (Ley 10/93 CM), está establecido en 25 UT/m³.

$$UT = \frac{1}{IC_{50}} \cdot 100 \quad [2.6]$$

El parámetro tabulado en la literatura para expresar la toxicidad de los distintos contaminantes es la EC_{50} , que se define como la concentración nominal efectiva de contaminante que reduce la emisión de luz de los microorganismos un 50 % tras 15 min en contacto con el contaminante. Esta variable se calcula a partir de la IC_{50} mediante la siguiente ecuación:

$$EC_{50} = C_i \cdot \frac{IC_{50}}{100} \quad [2.7]$$

donde C_i es la concentración de contaminante puro en la muestra.

La relación de EC_{50} y UT permite estimar de manera teórica la ecotoxicidad de un agua residual que contiene distintos contaminantes, una vez conocida la concentración de los mismos. Ésta se calcula como la suma de las UT aportadas por cada contaminante, que es función de su concentración y de su toxicidad de acuerdo a la ecuación 2.8 (Chen y Lu, 2002). Es importante resaltar que esta estimación no tiene en cuenta los efectos sinérgicos o antagónicos que se dan entre distintos contaminantes.

$$UT_{Mezcla} = \sum UT_i = \sum \frac{C_i}{EC_{50_i}} \quad [2.8]$$

2.5. MATERIALES

La siguiente tabla recoge los diferentes productos químicos empleados en la realización de esta investigación, así como sus características (Tabla 2.9).

Tabla 2.9. Lista de productos químicos.

Compuesto	Pureza	Casa Comercial
4-clorofenol	> 99,9 % w/w	Fluka
Acetonitrilo	99,9 % w/w	sds
Ácido clorhídrico	37 % w/v	Panreac
Ácido nítrico	65 % w/v	Panreac
Ácido ortofosfórico	85 % w/v	Panreac
Aire	5.0	PRAXAIR
Agua mQ	-	DAFAPUR 200A
Benceno	99,9 % w/w	Sigma-Aldrich
Ciclohexanol	99 % w/w	Sigma-Aldrich
Ciclohexanona	99,8 % w/w	Sigma-Aldrich
Cloruro de paladio	> 99,9 % w/w	Sigma-Aldrich
Cloruro de potasio	> 99,9 % w/w	Panreac
Cloruro de rodio	98 % w/w	Sigma-Aldrich
Fenol	> 99,9 % w/w	Sigma-Aldrich
Helio	5.6	PRAXAIR
Hidrógeno	5.0	PRAXAIR
Hidrogenocarbonato de sodio	> 99,9 % w/w	Merck
Nitrógeno	5.0	PRAXAIR
Sodio carbonato anhidro	> 99,9 % w/w	Panreac

2.6. TRATAMIENTO DE DATOS

A partir de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se determinaron diferentes parámetros con los que se realizó la discusión de resultados.

La conversión de 4-clorofenol (X_{4-cp}) y la selectividad a los productos de reacción (S_i), se determinaron de acuerdo a las ecuaciones 2.9 y 2.10, respectivamente:

$$X_{4-cp} = \frac{C_{4-cp_0} - C_{4-cp_t}}{C_{4-cp_0}} \times 100 \quad [2.9]$$

$$S_i = \frac{C_{i_t}}{C_{4-cp_0} - C_{4-cp_t}} \times 100 \quad [2.10]$$

donde C es la concentración de 4-clorofenol o de un producto de reacción i (mmol/L).

De acuerdo al principio de conservación de la masa, se determinó el cumplimiento del balance de carbono, corroborado con los resultados obtenidos tras el análisis de las muestras en un analizador de carbono orgánico total, y el cumplimiento del balance de cloro, para diferentes tiempos de reacción cuando se trabajó en régimen discontinuo, y a la entrada y salida del reactor cuando se trabajó en régimen estacionario, con el fin de comprobar el grado de fiabilidad de los resultados.

Balance de carbono: se relacionó la concentración de carbono (CC) de la muestra inicial (g/L), con la suma de la concentración de carbono de todos los compuestos orgánicos que componen el medio de reacción en un instante determinado (t):

$$\frac{CC_{4-cp_0}}{CC_{4-cp_t} + \sum CC_{i_t}} \times 100 \quad [2.11]$$

Esta relación resultó ser en todos los casos superior al 90 %, y en la mayoría de los ensayos realizados este balance se cumplió por encima del 95 %. La concentración de carbono obtenida mediante la suma de las aportaciones de cada compuesto presente en el efluente se comparó con el valor obtenido tras el análisis

del carbono orgánico total de esa misma muestra en el analizador de COT y los resultados no difirieron en más de un 2 %.

Balance de cloro: se relacionó la concentración de cloro (CCl) de la muestra inicial, con la suma de la concentración de cloro que proviene de 4-clorofenol que no ha reaccionado y la concentración de cloruros determinada mediante cromatografía iónica a un tiempo determinado (t):

$$\frac{CCl_{4-cp_0}}{CCl_{4-cp_t} + \sum CCl_t^-} \times 100 \quad [2.12]$$

El valor de esta relación fue en todos los experimentos superior al 90 %, lo que indica que no se produce la formación de compuestos clorados no identificados en el efluente de reacción.

3. ESTUDIOS PRELIMINARES:

SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

3. ESTUDIOS PRELIMINARES: SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

En una primera aproximación al estudio de la reacción catalítica de hidrodecloración de 4-clorofenol con hidrógeno gas, ésta se llevó a cabo en un reactor trifásico tipo cesta agitado operando en continuo para la fase gas y en discontinuo para la fase líquida. La reacción se realizó empleando como catalizador esferas de Pd/Al₂O₃, con un intervalo de diámetro de partícula comprendido entre 2,8 y 3,2 mm, con configuración en cáscara de huevo. La selección del porcentaje de fase activa del catalizador está relacionada con el coste del sólido, ya que al tratarse de un metal noble como el Pd, un mayor porcentaje de fase activa en el catalizador supone un incremento importante en el precio del mismo, encareciéndose el proceso de hidrodecloración de manera significativa.

La determinación de las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción se realizó analizando la influencia en la reacción de distintas variables de operación, temperatura, presión, velocidad de agitación, concentración de catalizador, concentración de reactivo y caudal de hidrógeno. En la Tabla 3.1 se muestran los intervalos de operación estudiados para cada una de las variables.

Es interesante resaltar que la investigación pretende determinar la posibilidad de llevar a cabo la reacción de hidrodecloración con unos costes de operación bajos, por lo que se pretende optimizar el proceso con el fin de realizarlo en condiciones suaves de presión y temperatura.

Tabla 3.1. Intervalo de operación estudiado en la hidrodecloración catalítica de 4-clorofenol.

Variable	Intervalo de operación
Temperatura	30 – 70 °C
Concentración de catalizador	0,4 – 1,9 g/L
Velocidad de agitación	400 – 1100 rpm
Presión	2 – 9 bar
Caudal de hidrógeno	25 – 100 mLN/min
Concentración inicial de 4-clorofenol	50 – 200 mg/L

3.1. CONSIDERACIONES INICIALES

La baja velocidad de la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa requiere el empleo de un catalizador, para que pueda tener lugar en condiciones suaves de temperatura y presión, a pesar de que no existen limitaciones termodinámicas, ya que de acuerdo al valor de energía libre de Gibbs recogido en la literatura la reacción es espontánea (Converti et al., 1991, Dolfing, 1992). Este hecho fue comprobado mediante la estimación de la entalpía estándar de reacción (ΔH^0) y la energía de Gibbs estándar de reacción (ΔG^0) utilizando el paquete de cálculo Gaussian 3.0. Esta determinación se realizó tanto para la reacción de hidrogenación de 4-clorofenol, como para las reacciones consecuentes de hidrogenación que pueden tener lugar (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Entalpía de reacción y energía de Gibbs de reacción a 25 °C.

Reacción	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)
$C_6H_5OCl + H_2 \rightarrow C_6H_5OH + HCl$	- 97,1	- 105,0
$C_6H_5OCl + 3H_2 \rightarrow C_6H_{10}O + HCl$	- 187,5	- 124,0
$C_6H_5OH + 2H_2 \rightarrow C_6H_{10}O$	- 90,4	- 19,0
$C_6H_5OH + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}O$	- 141,8	- 32,1
$C_6H_{10}O + H_2 \rightarrow C_6H_{12}O$	- 51,3	- 13,1

La necesidad de llevar a cabo la reacción utilizando un catalizador quedó justificada en un primer ensayo realizado en ausencia de catalizador, a 30 °C y 2 bar, en el que no se aprecia conversión alguna de 4-clorofenol después de 3 h de reacción (Figura 3.1), por lo que se descarta la posible contribución homogénea a la reacción, en las condiciones estudiadas.

Este ensayo confirma los resultados obtenidos por Shindler et al. (2001) y Calvo et al. (2004), que no observaron conversión de 2-clorofenol, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol en ensayos llevados a cabo sin catalizador, empleando un reactor de lecho fijo o un reactor tanque, respectivamente, en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 100 °C.

De la misma manera tampoco se observó conversión de 4-clorofenol en un ensayo realizado con el catalizador de Pd/Al₂O₃ en las mismas condiciones de reacción, pero sustituyendo el hidrógeno por un gas inerte, nitrógeno (Figura 3.1), no existiendo por tanto otras fuentes de hidrógeno en el medio de reacción, ni metales que sean capaces de actuar como agente reductor en estas condiciones de reacción.

Sin embargo, reacciones de hidrodecloración de clorofenoles realizadas empleando diferentes catalizadores, entre los que destacan los catalizadores de Pd, en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 100 °C dieron lugar a la transformación del reactivo clorado en distintos compuestos de reacción (Felis et al., 1999, Yuan y Keane, 2003-a, Calvo et al., 2004). Previamente, a llevarse a cabo el estudio de variables de reacción, se realizó un ensayo de reacción empleando el catalizador de Pd/Al₂O₃ en condiciones ambientales, detectándose disminución progresiva de la concentración de 4-clorofenol con el tiempo, con lo que se pone de manifiesto que la reacción de hidrodecloración requiere la participación de un catalizador para desarrollarse.

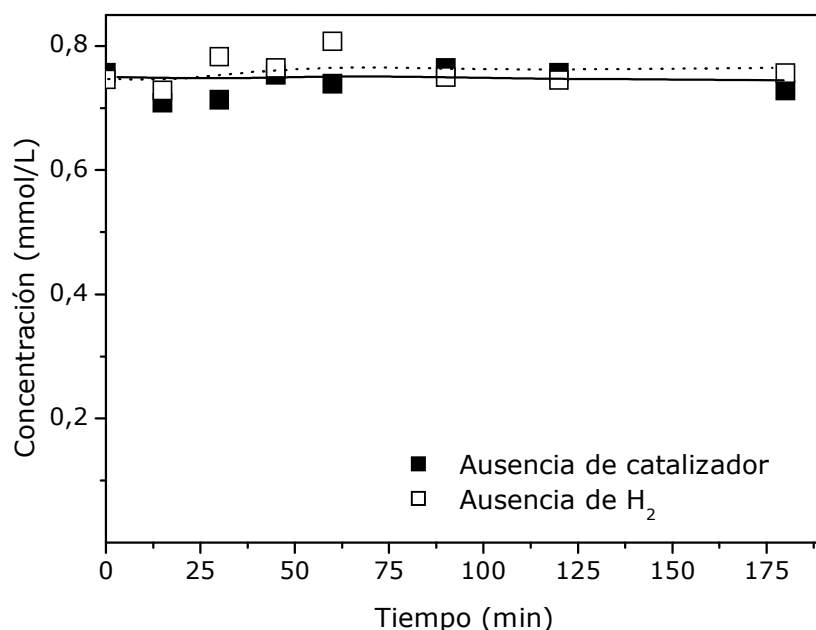


Figura 3.1. Evolución de la concentración de 4-clorofenol con el tiempo en los ensayos en ausencia de catalizador y en ausencia de H₂.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 2 bar, Q_g: 50 mLN/min, ω : 400 rpm, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 100 mg/L.

3.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Es bien conocido como la conversión de 4-clorofenol aumenta con la temperatura de reacción. Shindler et al. (2001) realizaron un estudio sobre la hidrodecloración de 4-clorofenol con catalizadores de Pd/CA, variando la temperatura de reacción entre 30 y 85 °C, observando un incremento paulatino en la conversión de 4-clorofenol, que fue mucho más evidente entre 30 y 60 °C, en el que la conversión aumentó del 50 al 90 % después de 40 min de reacción, mientras que a temperaturas entre 60 y 85 °C estas diferencias resultaron prácticamente nulas. Esta reacción también ha sido estudiada con catalizadores de Ru-Pd/TiO₂, en el intervalo de temperatura de reacción comprendido entre 40 y 140 °C y 13,6 bar. En este estudio la conversión de 4-clorofenol fue completa a 140 °C, convirtiéndose tan solo el 50 % a 40 °C (Vaidya y Mahajani, 2004).

En la Figura 3.2 se representa la evolución temporal de la conversión de 4-clorofenol a diferentes temperaturas de reacción, la cual aumenta con la temperatura, alcanzándose un 90 % de conversión a 70 °C después de 3 h de reacción.

La influencia de la temperatura de reacción se refleja también en la distribución de los productos de reacción. Aunque ésta no varió cualitativamente cuando se incrementó la temperatura de reacción, siendo fenol y ciclohexanona los únicos productos de reacción detectados, se observó un aumento de la concentración de los mismos como consecuencia de una mayor conversión del compuesto de partida, es decir, se obtuvo una mayor conversión de 4-clorofenol, aunque se mantuvo la selectividad hacia los productos de reacción. El balance de carbono, en todos los ensayos realizados, permitió cuantificar la pérdida por volatilización de alguno de los compuestos que aparecen en el medio de reacción, efecto que resultó más evidente en los ensayos realizados a mayor temperatura (50 – 70 °C), en los que el balance de carbono no pudo cerrarse por encima del 90 %.

Se realizaron ensayos de stripping o volatilización a 70 °C, con el objetivo de detectar qué compuesto de reacción es más susceptible a este efecto. Se empleó una disolución acuosa con una concentración de 100 mg/L de cada compuesto, 4-clorofenol, fenol y ciclohexanona, la cual se sometió a las condiciones de reacción en ausencia de catalizador. Este ensayo también se realizó utilizando como reactivo ciclohexanol, compuesto que no apareció en los ensayos preliminares, pero que es presumible su presencia como consecuencia de la optimización del proceso o la realización del mismo en condiciones más severas. En la Figura 3.3 se recogen los resultados del ensayo. Las concentraciones de 4-clorofenol, fenol y ciclohexanol permanecieron constantes e iguales a las del inicio del experimento durante las 3 h de duración del ensayo, mientras que la concentración de ciclohexanona sufrió una

disminución progresiva de concentración con el tiempo de reacción, que resultó ser del 20 %, respecto a la concentración inicial, a las 3 h del ensayo. De acuerdo a estos resultados, éste compuesto resultó bastante volátil en las condiciones de reacción, por lo que es posible su desaparición por volatilización o stripping cuando el proceso se lleve a cabo a temperaturas altas de reacción o cuando la concentración de ciclohexanona en el medio sea significativa, siendo complicada su cuantificación.

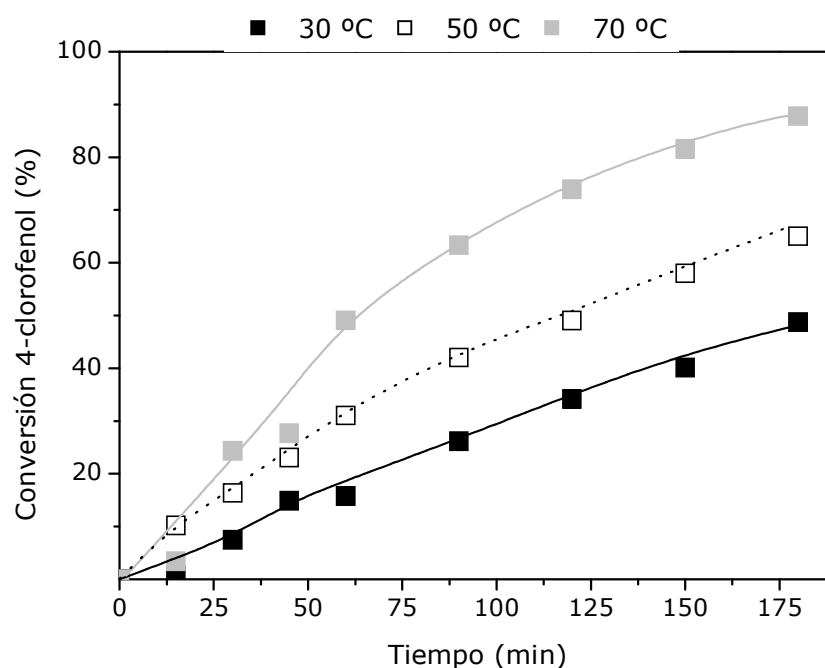


Figura 3.2. Influencia de la temperatura en la conversión de 4-clorofenol con el tiempo.

Condiciones de operación: P: 2 bar, $Q(H_2)$: 50 mLN/min, ω : 400 rpm, w: 1,9 g/L, $C(4\text{-cp}_0)$: 100 mg/L.

Tras el análisis de estos resultados, se seleccionaron temperaturas próximas a 30 °C para llevar a cabo la reacción, con lo que se consiguen valores de conversión mejorables con la variación de otras variables de reacción, asegurando el cumplimiento del balance de carbono de cara a estudiar de forma global la reacción y proponer modelos.

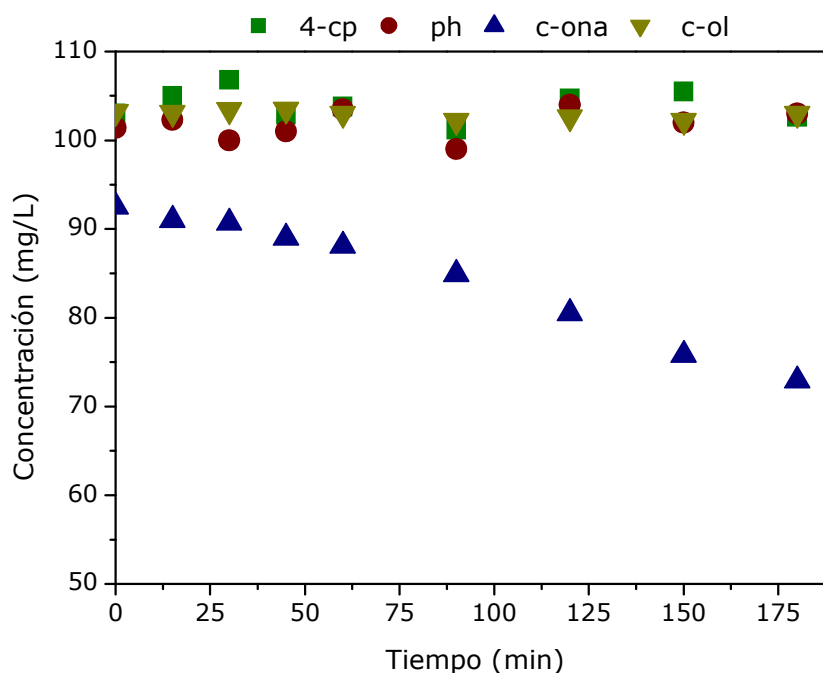


Figura 3.3. Ensayos de volatilización.

Condiciones de operación: T: 70 °C, P: 2 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 400 rpm, C(4-cp₀): 100 mg/L.

3.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CATALIZADOR

La masa de catalizador empleada en las reacciones se estableció a partir de las reportadas en bibliografía (0,05 y 1,0 g), alcanzándose habitualmente concentraciones del catalizador en el medio de reacción de 2 g/L (Kovenklioglu et al., 1992).

Como regla general, un aumento en la concentración de catalizador en el medio de reacción provoca un aumento de la conversión del reactivo. Ukisu y Miyadera (2003) observaron en el estudio realizado sobre la hidrodecloración de 2,7-diclorobenzo-*p*-dioxina a 30 °C con un catalizador de Pd/Al₂O₃ la conversión total del reactivo de partida cuando se aumentó la masa de catalizador de 0,003 g a 0,010 g, mientras que en el primer caso se logró una conversión del 87 %. Por otra parte, Kovenklioglu et al. (1992) estudiaron un intervalo de masa de catalizador de Pd/CA comprendido entre 0,005 y 0,5 g, en la reacción de

hidrodecloración de 1,1,2-tricloroetano a 55 °C, en el que observaron un aumento de la conversión de tricloroetano del 30 %, cuando la masa de catalizador se duplicó (aumentó de 0,005 a 0,010 g), alcanzándose una conversión del 91 % en el caso en que la masa de catalizador fue 100 veces superior (0,5 g).

El estudio del efecto de la masa de catalizador en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol se llevó a cabo con el catalizador de Pd/Al₂O₃, variando la masa del mismo entre 0,1 y 0,5 g, o lo que es lo mismo estudiando el intervalo de concentración de catalizador en la reacción entre 0,4 y 1,9 g/L, ya que el volumen constante de reacción es igual a 260 mL. La importancia de esta variable en la conversión de 4-clorofenol queda reflejada en la Figura 3.4, en la que se observa un aumento de la conversión del compuesto de partida unido a un incremento de la masa de catalizador presente en la reacción.

Aunque durante los primeros 45 min de reacción apenas se observan diferencias en la conversión de 4-clorofenol en función de la concentración de catalizador, el 15 % de conversión empleando 0,4 g/L de catalizador se alcanzó a las 3 h de reacción, mientras que dicha conversión se duplicó cuando la concentración de catalizador fue 1,1 g/L y se triplicó en el caso en que la reacción se llevó a cabo con una concentración de catalizador de 1,9 g/L.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se eligió 1,9 g/L como la concentración óptima para llevar a cabo los ensayos de reacción, ya que la conversión alcanzada con esta cantidad de catalizador en el medio, equivalente a 0,5 g, puede ser aumentada al variar otras condiciones de reacción. Además esta masa de catalizador permite realizar diferentes ensayos de caracterización del sólido una vez utilizado en reacción.

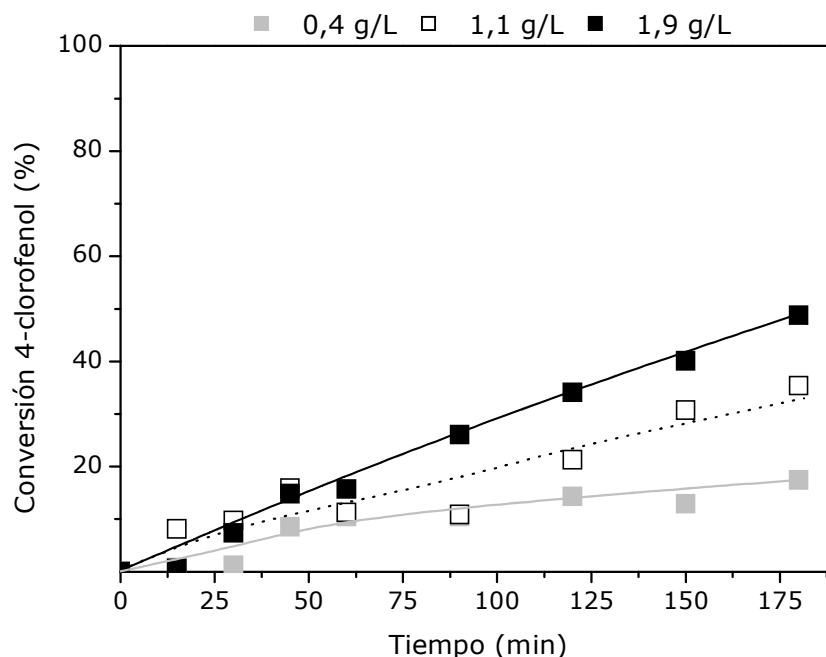


Figura 3.4. Evolución de la conversión de 4-clorofenol en función de la concentración de catalizador empleando un catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 2 bar, $Q(\text{H}_2)$: 50 mLN/min, ω : 400 rpm, $C(4\text{-cp}_0)$: 100 mg/L.

3.4. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Tradicionalmente, los ensayos en discontinuo de reacciones de hidrodecloración se han llevado a cabo en reactores tanque agitados en los que la velocidad de agitación es un parámetro de gran importancia para alcanzar una mezcla perfecta. Para llegar a esta situación en reacciones en las que intervienen un líquido, un gas y un sólido es necesario que no se vea limitado el transporte del gas al seno del líquido y que los compuestos presentes en disolución acuosa puedan alcanzar la superficie del catalizador.

La velocidad de agitación de estos sistemas de reacción varía si la agitación se lleva a cabo por medio de un agitador magnético o se utiliza una pala agitadora para lograr una mezcla perfecta, resultando los intervalos comprendidos entre 200

y 300 rpm (Schioppa et al., 2001, Shindler et al., 2001, Concibido et al., 2007) y 800 – 1100 rpm (Murena y Schioppa, 2000, Ordoñez et al., 2000, Yuan y Keane, 2003-c, da-Silva et al., 2007), respectivamente, como los más habituales.

En este trabajo el efecto de la velocidad de agitación se estudió en el intervalo comprendido entre 400 y 1100 rpm, con el objetivo de optimizar el intervalo de velocidades de reacción en las que se puede llevar a cabo la reacción minimizando las limitaciones en el transporte de los reactivos presentes en el medio hacia la superficie del catalizador.

En la Figura 3.5 se observa como la evolución de la conversión de 4-clorofenol con el tiempo, a 30 °C y 2 bar, es semejante cuando la velocidad de agitación varía entre 500 y 700 rpm, por lo que se considera éste como el intervalo óptimo de trabajo, ya que tanto a menor velocidad de agitación como a mayor, la conversión del reactivo de partida alcanzada después de 3 h de reacción es inferior. Ensayos realizados en un reactor de vidrio acoplado a la instalación experimental habitual en los que se estudió el mismo intervalo de agitación, confirmaron de manera cualitativa lo que se traduce en diferencias de conversión en el análisis cuantitativo del efluente de reacción. A 400 rpm no se observó una distribución homogénea de las burbujas de gas en el medio de reacción, quedando gran parte de ellas en la parte superior del reactor. En cambio, en los ensayos llevados a cabo entre 500 y 700 rpm, las burbujas de gas al entrar en contacto con la disolución de 4-clorofenol se dirigían tanto a la parte superior como inferior de la cesta, y las partículas de catalizador se movían libremente dentro de cada celda de la cesta, lo que facilita el acceso de los reactivos a la superficie del sólido. A partir de 800 rpm, las burbujas de gas vuelven a generar caminos preferenciales hasta la parte superior del reactor y se aprecia un importante vórtice en la parte inferior de la cesta.

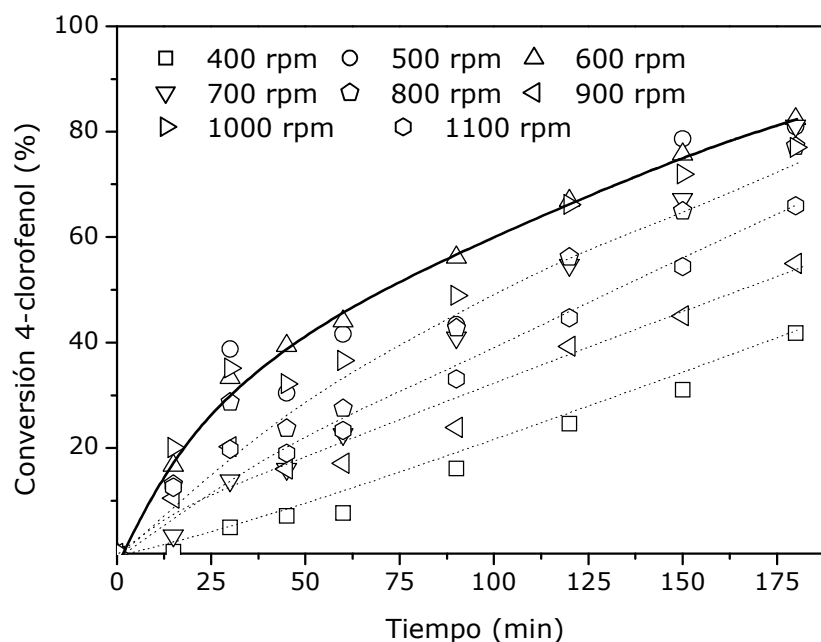


Figura 3.5. Evolución de la conversión de 4-clorofenol para diferentes velocidades de agitación empleando el catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 2 bar, $Q(\text{H}_2)$: 50 mLN/min, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 100 mg/L.

3.5. EFECTO DE LA PRESIÓN

El estudio del efecto de la presión se realizó para el intervalo comprendido entre 2 y 9 bar. La operatividad del sistema se facilita operando a presiones superiores a la atmosférica.

En la Figura 3.6 se puede observar como el aumento de la presión de hidrógeno no modificó de manera significativa la conversión de 4-clorofenol, e incluso se detectó un descenso de este valor a la presión de 9 bar.

Un resultado similar fue obtenido por Benítez et al. (1999) en la reacción de hidrodechloración de clorobenceno en fase líquida. Estos autores no observaron efecto de la presión de hidrógeno en la velocidad de reacción en el intervalo de presiones comprendido entre 1 y 3 bar, por lo que concluyeron que la presión no

resulta una variable relevante en dicha reacción de hidrodechloración. Este hecho es contrario a la tendencia esperada, ya que un aumento en la presión del sistema conlleva un incremento en la solubilidad de hidrógeno en agua, lo que podría producir un aumento de la velocidad de hidrogenación (Murena y Gioia, 2004, Vaidya y Mahajani, 2004). Sin embargo, el descenso de actividad catalítica encontrado en este estudio, cuando la reacción de hidrodechloración se realizó a 9 bar, podría estar relacionado por una parte con el aumento de solubilidad del H_2 en el medio de reacción, lo que podría contribuir a la desactivación del catalizador (Graham y Jovanovic, 1999). La alta afinidad del Pd por el hidrógeno podría favorecer la adsorción de este reactivo en los centros activos del catalizador, limitando la adsorción del reactivo clorado, lo que se traduciría en un descenso de la actividad catalítica (Karpinski, 1990, Martin y Lasia, 2008). Este anormal comportamiento también podría estar relacionado con la formación de burbujas de gas sobre el catalizador, fenómeno que se ve favorecido por la presión y que modificaría el número de centros activos que intervienen en la reacción.

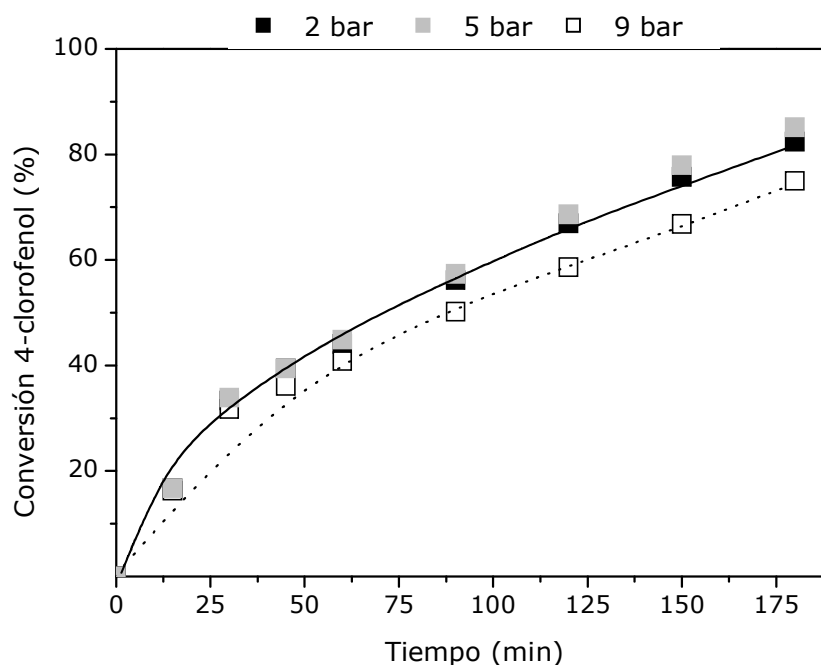


Figura 3.6. Evolución de la conversión de 4-clorofenol para diferentes presiones.

Condiciones de operación: T: 30 °C, $Q(H_2)$: 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 100 mg/L.

Por todo ello, existe una tendencia creciente a operar con presiones próximas a la atmosférica y paliar la posible deficiencia del reactivo hidrógeno alimentándolo de manera continua al sistema (Keane, 2005).

3.6. EFECTO DEL CAUDAL DE HIDRÓGENO

El aporte continuo de hidrógeno al reactor permite asegurar una transferencia constante del mismo al medio acuoso. Las limitaciones de transferencia de este reactivo podrían minimizarse incrementando el caudal de hidrógeno que se alimenta al reactor, lo que provoca un aumento de la superficie de interfase gas/líquido (Keane, 2005).

En general las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo con un importante exceso de caudal de hidrógeno. Los caudales de este reactivo oscilan entre 50 y 250 mLN/min en ensayos en los que se llegan a alcanzar concentraciones de 90 mmol/L de clorofenol (Yuan y Keane, 2003-b). El uso de este exceso de hidrógeno no resulta una desventaja económica para llevar a cabo la reacción, ya que la corriente de hidrógeno que abandona el reactor puede ser fácilmente recirculada (Calvo et al., 2008).

La influencia del caudal de hidrógeno se estudió en el intervalo entre 25 y 100 mLN/min. La evolución de la conversión de 4-clorofenol con el tiempo permaneció invariable al aumento o disminución del caudal de hidrógeno (Figura 3.7). Operar en este intervalo de caudales de hidrógeno, no supuso ninguna variación en la distribución de los productos de reacción, por lo que puede concluirse que esta variable no conlleva una influencia apreciable en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol en las condiciones de operación utilizadas.

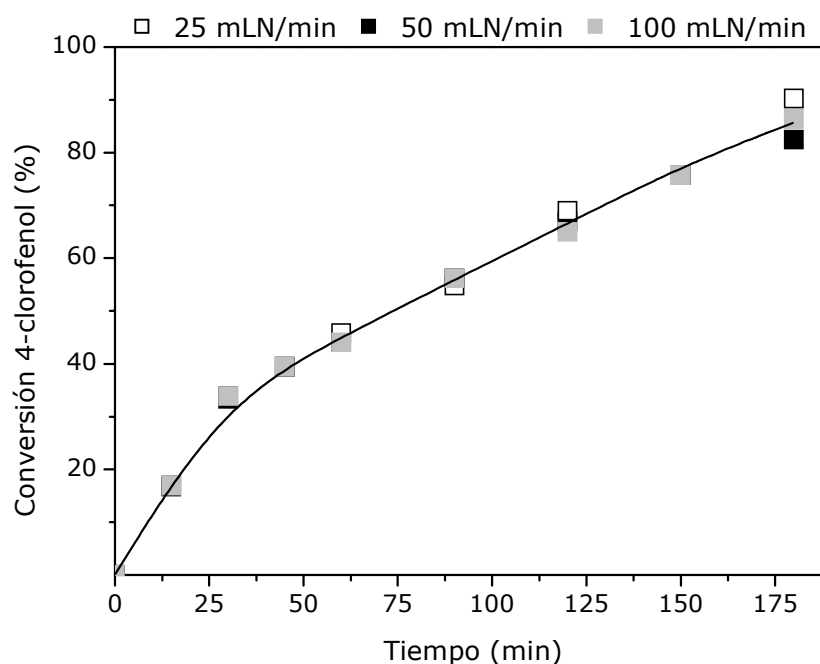


Figura 3.7. Evolución de la conversión de 4-clorofenol para diferentes caudales de hidrógeno.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 2 bar, ω : 600 rpm, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 100 mg/L.

3.7. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE 4-CLOROFENOL

El efecto de la concentración inicial de reactivo fue evaluado en el intervalo comprendido entre 50 y 200 mg/L de disolución acuosa de 4-clorofenol, orden de magnitud típico que caracteriza a las concentraciones de este compuesto en efluentes acuosos industriales, e inferior a la concentración de saturación del mismo en medio acuoso (Mathialagan y Viraraghavan, 2008).

La variación de la concentración inicial de reactivo entre 50 y 100 mg/L, no supuso variación alguna en la evolución de la conversión de 4-clorofenol con el tiempo (Figura 3.8). Cuando la variación de la concentración de reactivo con el tiempo es independiente de la concentración inicial del mismo, ésta puede definirse en función de la conversión de dicho reactivo si la operación se lleva a cabo en un

reactor discontinuo de acuerdo a una cinética de primer orden (González Velasco et al., 1999), pudiéndose describir un modelo cinético. Sin embargo, esta tendencia no se cumple cuando la concentración inicial del reactivo fue de 200 mg/L. En este caso la curva que representa la evolución de la conversión de 4-clorofenol con el tiempo se sitúa por debajo de las que describen esta evolución cuando la concentración inicial de 4-clorofenol es inferior. Esto indica que para concentraciones superiores a 100 mg/L, una ecuación cinética potencial de primer orden no describe adecuadamente la evolución de la conversión de 4-clorofenol con el tiempo.

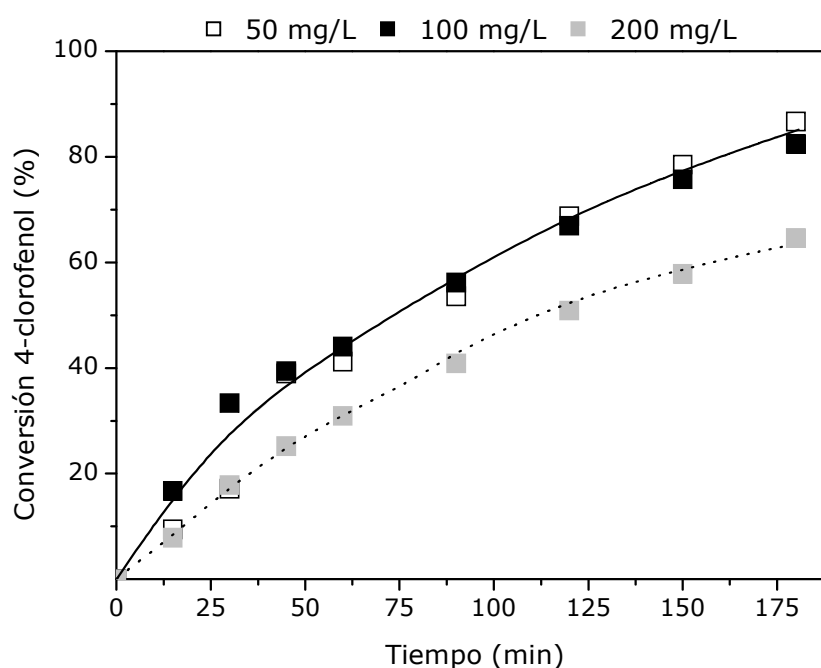


Figura 3.8. Efecto de la concentración inicial de reactivo en la conversión de 4-clorofenol.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 2 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 1,9 g/L.

En la literatura, el estudio cinético de las reacciones catalizadas por sólidos suelen ser descritos de acuerdo a un modelo cinético de tipo Langmuir-Hinshelwood (Felis et al., 1999, Shindler et al., 2001, Yuan y Keane, 2007). Una simplificación basada en una ecuación de pseudo-primer orden para la determinación de la constante cinética aparente del proceso puede ser adecuada para el tratamiento de

los datos que se presentan en esta Memoria, una vez confirmado el régimen de control químico.

3.8. SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

En base a los resultados obtenidos en los estudios preliminares, el valor elegido para cada variable de operación se recoge en la Tabla 3.3. Estos valores se utilizaran como condiciones de operación en los posteriores ensayos de hidrodecloración de 4-clorofenol desarrollados en el reactor semicontinuo.

Tabla 3.3. Condiciones de operación elegidas para estudiar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol.

Condiciones de operación	
Temperatura	< 50 °C
Concentración/Masa de catalizador	1,9 g/L (0,5 g)
Velocidad de agitación	600 rpm
Presión	2 bar
Caudal de hidrógeno	50 mLN/min
Concentración inicial de 4-clorofenol	100 mg/L (0,77 mmol/L)

4. HIDRODECLORACIÓN DE 4-CLOROFENOL CON
CATALIZADORES DE Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ Y Rh/Al₂O₃
EN UN REACTOR CESTA OPERANDO EN
SEMICONTINUO

4. HIDRODECLORACIÓN DE 4-CLOROFENOL CON CATALIZADORES DE Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ Y Rh/Al₂O₃, EN UN REACTOR CESTA OPERANDO EN SEMICONTINUO

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la hidrodecloración de 4-clorofenol con catalizadores de Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃, en las condiciones de operación seleccionadas en el Capítulo III de esta Memoria. En primer lugar, se analiza el efecto de la fase activa sobre la conversión de 4-clorofenol y en la distribución de los productos de reacción, lo que se relaciona con la toxicidad del efluente de reacción.

Además, se lleva a cabo un profundo estudio de la cinética del proceso, con el que se pretende alcanzar un conocimiento exhaustivo del sistema, imprescindible para el diseño del reactor químico y la posible aplicación a escala industrial del proceso. En una primera aproximación, se evalúan las posibles limitaciones de transferencia de materia que pueden estar involucradas en el desarrollo de una reacción trifásica: difusión externa gas-líquido y líquido-sólido y difusión interna de los reactivos. Posteriormente, a partir de la evolución de la concentración de los compuestos de reacción con el tiempo, se plantea un esquema de reacción a partir del cual se propone un modelo de reacción, que permite, no sólo predecir la velocidad de desaparición de 4-clorofenol, sino también la velocidad correspondiente a la formación de intermedios y productos de reacción.

4.1. EFECTO DE LA FASE ACTIVA

El estudio del efecto de la fase activa en la reacción de hidrodecloración se llevó a cabo a 30 °C, 2 bar y 600 rpm. El caudal de hidrógeno se mantuvo en 50 mLN/min y la concentración de catalizador en el medio de reacción fue de 1,9 g/L. La duración de los ensayos fue de 3 h en todos los casos.

En la Figura 4.1 se representa la evolución de la concentración de los diferentes compuestos involucrados en la reacción de hidrodecloración frente al tiempo para los tres catalizadores estudiados. Todos los catalizadores mostraron una elevada actividad. El catalizador de Rh/Al₂O₃ resultó ser el más eficiente de los tres, en estas condiciones de reacción, alcanzándose una conversión de 4-clorofenol superior al 90 %, después de tres horas de reacción, mientras que conversiones menores de 4-clorofenol, próximas al 80 y 65 %, se obtuvieron con los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃, respectivamente.

La alta actividad mostrada por el catalizador de Rh contrasta con la tendencia general observada en la literatura sobre el comportamiento de metales nobles en reacciones de hidrodecloración, en las que el Pd es la fase activa elegida por excelencia como consecuencia de la alta actividad mostrada por este metal para la rotura del enlace C-Cl (Schüt et al., 1998, Wiersma et al., 1998, Alonso et al., 2002). No obstante, en el estudio realizado por Ukisu y Miyadera (1997) para la reacción de hidrodecloración de 1,2,4-triclorobenceno en fase líquida (55 °C, 1 bar) utilizando catalizadores de Rh/CA, Pd/CA y Pt/CA, el catalizador de Rh resultó ser el más activo, seguido del catalizador de Pd.

De la misma manera, se detectó una diferente composición del efluente de reacción en función del catalizador utilizado. El fenol fue el producto mayoritariamente detectado cuando la reacción se realizó utilizando los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃. Sin embargo, la ciclohexanona fue el producto mayoritario al emplear el catalizador de Rh/Al₂O₃. Además, con los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃, se detectó la presencia de ciclohexanol, compuesto más hidrogenado y de menor toxicidad entre los detectados en la reacción de hidrogenación de 4-clorofenol.

La composición del efluente de reacción determina la ecotoxicidad del mismo. Una significativa conversión de 4-clorofenol, unida a una apreciable selectividad a ciclohexanol, conlleva una importante reducción de la ecotoxicidad del efluente. En este sentido, una alta actividad así como una selectividad de la fase activa tienen gran importancia frente a la ecotoxicidad final.

Los resultados del análisis de ecotoxicidad realizados al efluente de reacción resultante, tras 3 h de reacción, varían considerablemente en función del catalizador utilizado. En la Tabla 4.1 se recoge el valor de la IC_{50} obtenida en el ensayo así como los valores de toxicidad a los que da lugar. El catalizador de Pt/Al_2O_3 resultó ser el menos efectivo en la disminución de la ecotoxicidad del efluente de reacción. Las diferencias en cuanto a la toxicidad del efluente final de la reacción catalizada por Pd/Al_2O_3 o por Rh/Al_2O_3 , no son significativas. En ambas reacciones se alcanza una elevada conversión del reactivo de partida, y a pesar de la presencia de ciclohexanol en el efluente obtenido con el catalizador de Rh, la diferencia de toxicidad entre los productos de reacción no es tan elevada como para dar lugar a valores de toxicidad del medio de reacción muy dispares.

Tabla 4.1. Toxicidad del efluente de reacción a las 3 h de reacción.

Catalizador	IC_{50}	Unidades de Toxicidad (UT)
Pd/Al_2O_3	10	10
Pt/Al_2O_3	5	20
Rh/Al_2O_3	14	7

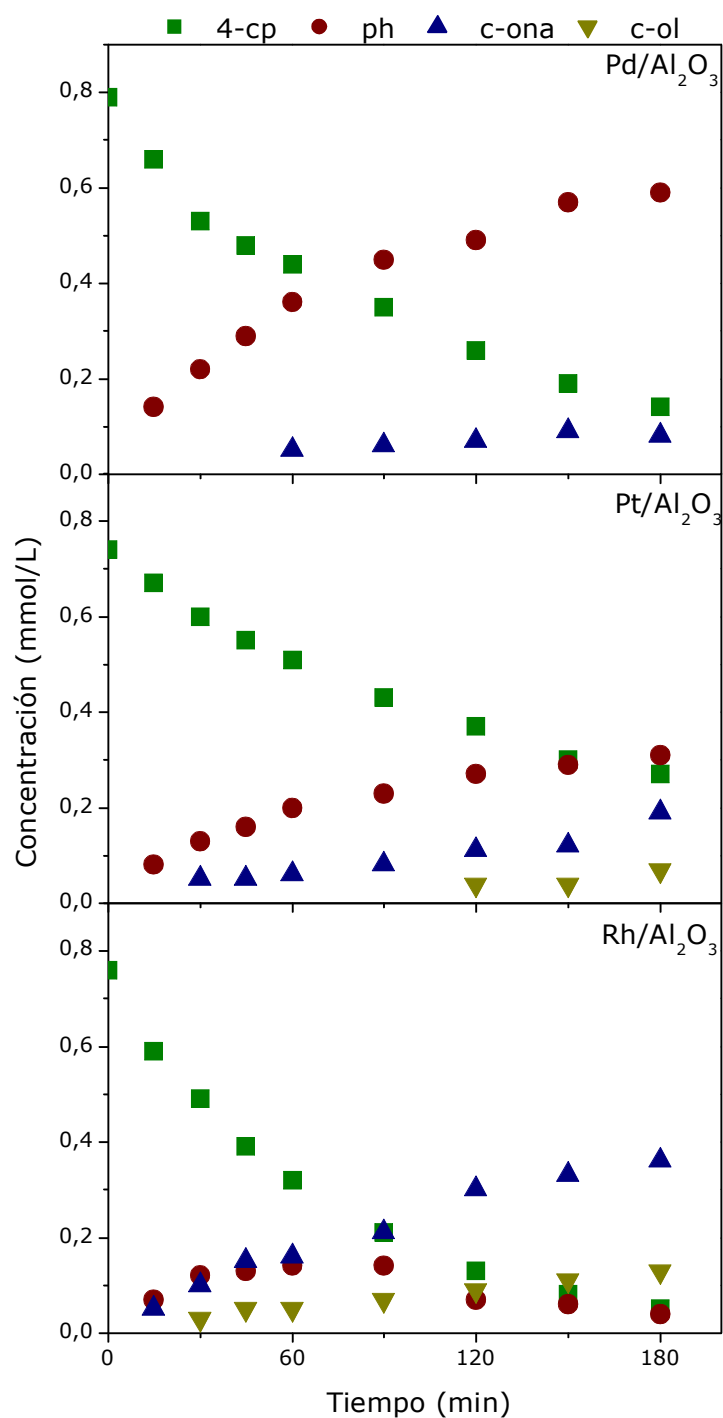


Figura 4.1. Evolución de 4-clorofenol, fenol, ciclohexanona y ciclohexanol en la hidrodecloración de 4-clorofenol empleando catalizadores de Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 2 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω: 600 rpm, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 0,77 mmol/L.

4.2. ESQUEMA DE REACCIÓN

Las diferencias observadas en la evolución de los compuestos de reacción con el tiempo en función del catalizador usado en reacción se utilizaron como punto de partida para la propuesta de un esquema de reacción. Para lograr una mejor deducción de este esquema se analizó la relación entre la conversión de 4-clorofenol y la selectividad hacia los productos de reacción para cada uno de los catalizadores utilizados en la reacción en el intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 40 °C.

4.2.1. Catalizador de Pd/Al₂O₃

La reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol, utilizando el catalizador de Pd/Al₂O₃, dio lugar a fenol y ciclohexanona, en el intervalo de temperatura estudiado. Como se observa en la Figura 4.2, la desaparición de 4-clorofenol produjo fenol como producto mayoritario. La ciclohexanona sólo fue detectada cuando la conversión de 4-clorofenol fue superior al 40 %. Valores superiores de conversión de 4-clorofenol provocaron un descenso de la selectividad a fenol acompañado de un aumento de la concentración de ciclohexanona en el medio. El incremento de la temperatura de reacción tan sólo afectó al valor de la conversión de 4-clorofenol, manteniéndose constante la selectividad a ciclohexanona para un valor de conversión fijo.

Estos resultados, parecen describir un esquema de reacción en serie en el que el 4-clorofenol reacciona con hidrógeno para producir fenol (1), que es hidrogenado a ciclohexanona (2) (Figura 4.3).

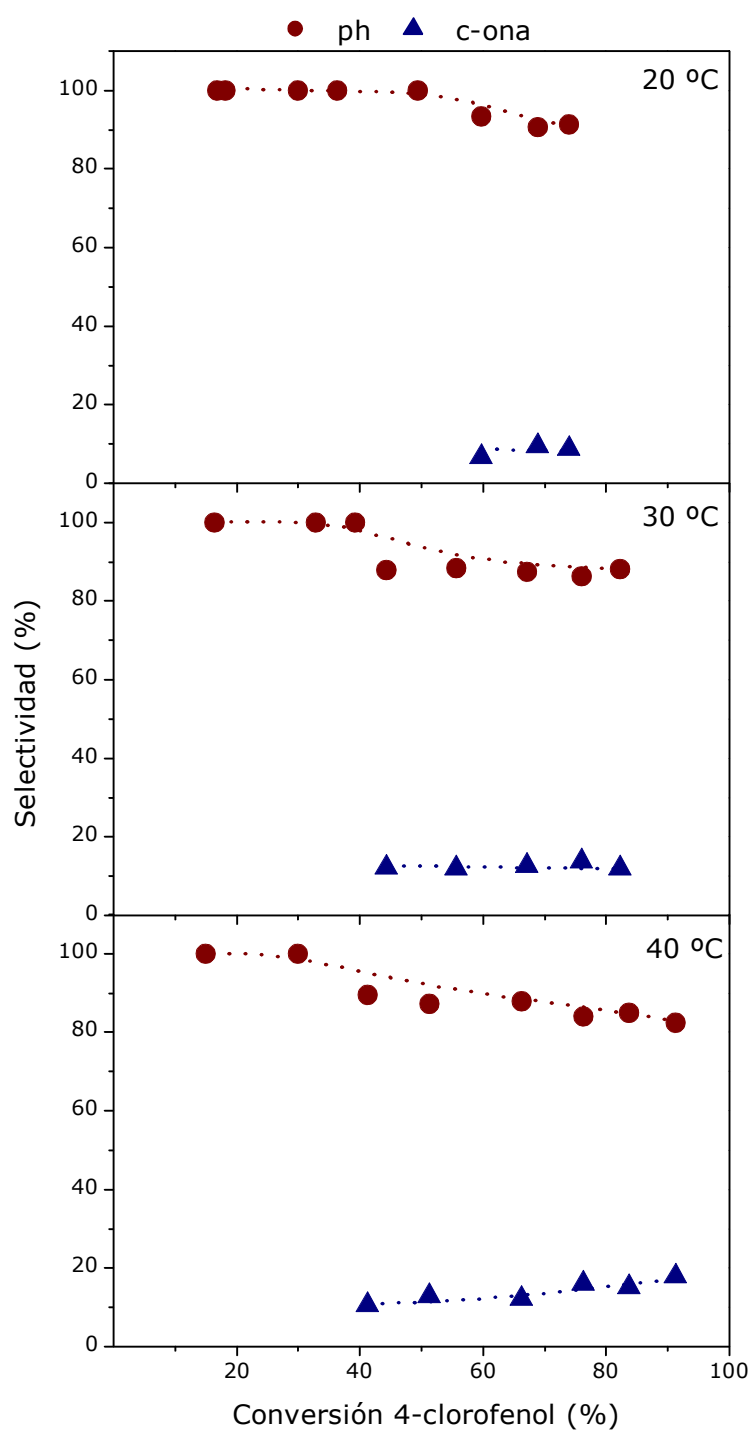


Figura 4.2. Evolución de la selectividad a fenol y ciclohexanona en función de la conversión de 4-clorofenol con el catalizador de Pd/Al₂O₃.

Condiciones de operación: P: 2 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 0,77 mmol/L.

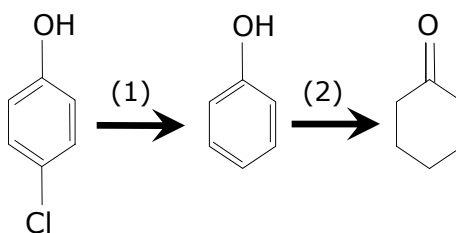


Figura 4.3. Esquema de reacción en la hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa, utilizando el catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.2.2. Catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Los productos con carácter orgánico que aparecen en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol con el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, son fenol, ciclohexanona y ciclohexanol.

En la Figura 4.4 se observa como a bajas conversiones de 4-clorofenol, sólo el fenol es detectado como producto de reacción. Sin embargo, la selectividad a este compuesto disminuye de manera significativa cuando se prolonga la extensión de la reacción, apareciendo ciclohexanona y ciclohexanol. Si se compara la pronunciada pendiente de la recta que describe la selectividad a fenol con la tendencia de la selectividad a ciclohexanona y ciclohexanol, se puede sugerir que la hidrogenación de fenol da lugar a ambos productos de reacción de manera simultánea. Un aumento de la temperatura de reacción, provoca un incremento en la conversión de 4-clorofenol, variando ligeramente la selectividad a ciclohexanona y ciclohexanol.

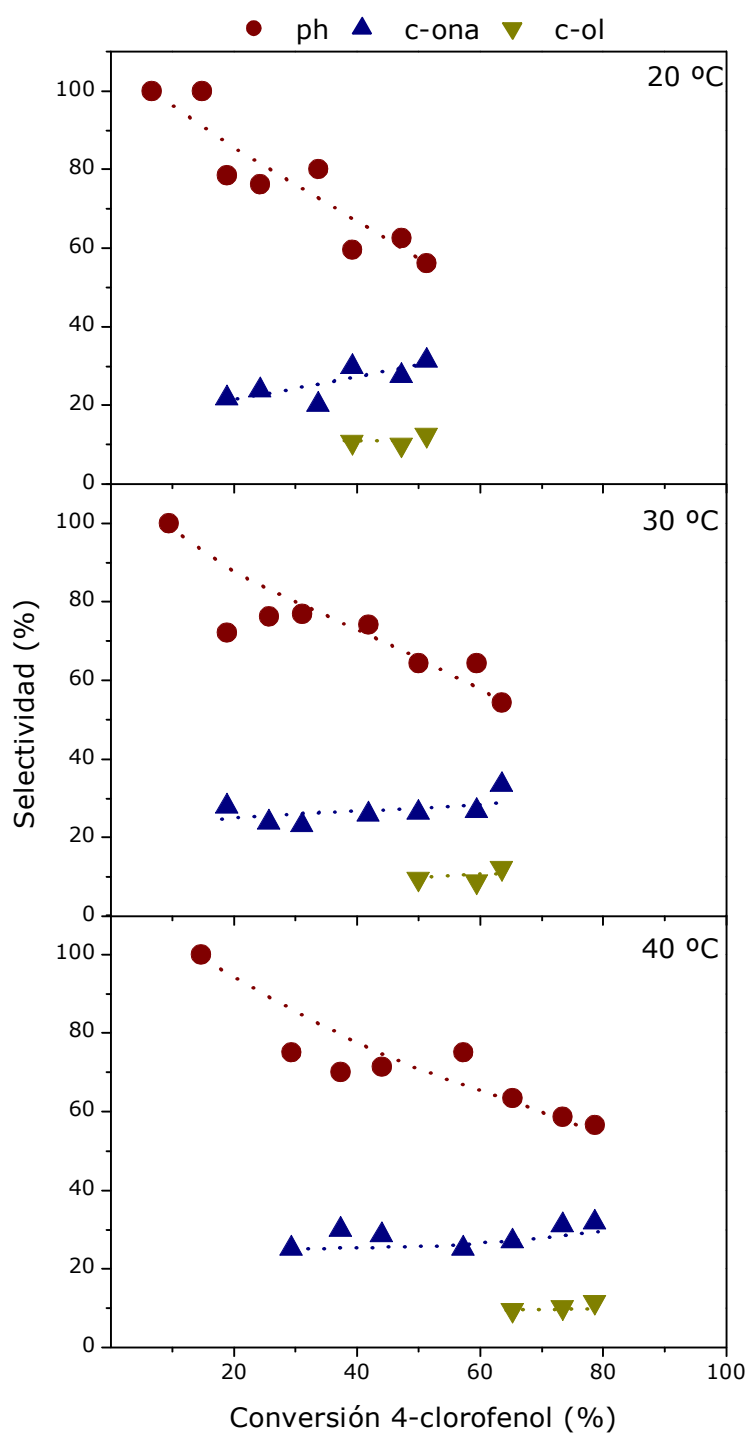


Figura 4.4. Evolución de la selectividad a fenol, ciclohexanona y ciclohexanol en función de la conversión de 4-clorofenol catalizada por Pt/Al₂O₃.

Condiciones de operación: P: 2 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 0,77 mmol/L.

A partir de estas observaciones se propuso un esquema de reacción en el que la hidrodecloración de 4-clorofenol produce fenol (1), y la consecuente hidrogenación de éste conlleva a la aparición de otros dos productos de reacción, ciclohexanona (2) y ciclohexanol (3) (Figura 4.5).

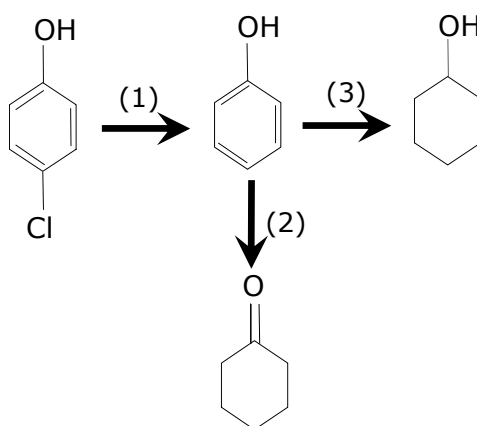


Figura 4.5. Esquema de reacción en la hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa, utilizando el catalizador de Pt/Al₂O₃.

La reacción de hidrogenación de fenol a ciclohexanol ha sido observada previamente en la literatura. Felis et al. (1999) en los ensayos realizados sobre la hidrodecloración de 4-clorofenol empleando un catalizador de Ru/CA (25 – 80 °C, 3 – 5 bar), sólo obtuvieron como productos de reacción fenol y ciclohexanol. Por su parte, Vaidya y Mahajani (2004) empleando un catalizador de Ru-Pd/TiO₂ (100 – 150 °C, 6,9 – 27,6 bar), detectaron en el efluente de reacción ciclohexanol, junto con fenol y 4-clorofenol, no siendo detectada la ciclohexanona en estas condiciones de operación. Por ello, la selectividad hacia los productos de reacción y la preferencia de una ruta de reacción frente a otra, parece ir asociada a la fase activa que cataliza la reacción.

4.2.3. Catalizador de Rh/Al₂O₃

En el caso del catalizador de Rh/Al₂O₃ (Figura 4.6), fenol y ciclohexanona son producidos en concentraciones similares cuando la conversión de 4-clorofenol es inferior al 50 %. Esta apreciación sugiere que ambos productos son formados de manera paralela a partir de la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol. Para valores elevados de conversión de reactivo, la selectividad a fenol desciende, siendo este descenso muy significativo cuando la reacción se llevó a cabo entre 30 y 40 °C. La pendiente de la curva que describe la evolución de fenol en esta región parece indicar que éste es hidrogenado a ciclohexanona y ciclohexanol de acuerdo a un esquema de reacción en paralelo. Además, la alta selectividad a ciclohexanona alcanzada con este catalizador puede ser atribuida tanto a la hidrodecloración de 4-clorofenol como a la hidrogenación de fenol. El aumento de la temperatura de reacción conllevó un incremento de la conversión de 4-clorofenol, y un descenso en la selectividad a fenol, que llegó a ser muy poco significativa cuando la conversión de 4-clorofenol alcanzó el 95 %.

Yuan y Keane (2007) plantearon un esquema de reacción en el que la eliminación de 2,4-diclorofenol podía ser explicada mediante tres reacciones en paralelo en las que el reactivo reaccionaba con hidrógeno para dar lugar a 2-clorofenol, fenol y ciclohexanona. Sin embargo, la reacción de 4-clorofenol con hidrógeno para dar lugar por un lado a fenol y, por otro, a ciclohexanona no ha sido anteriormente valorada en la literatura.

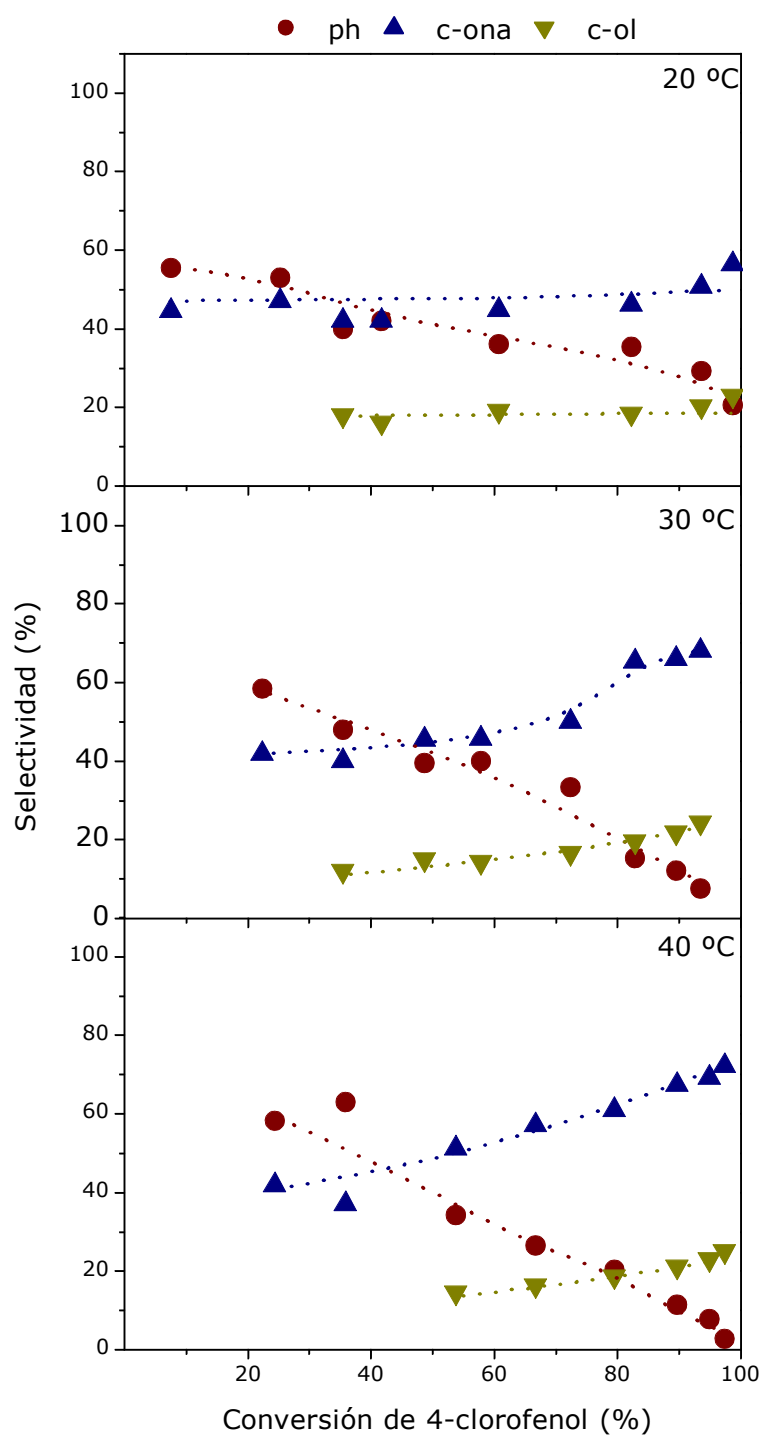


Figura 4.6. Evolución de la selectividad a fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, en función de la conversión de 4-clorofenol con el catalizador de Rh/Al₂O₃.

Condiciones de operación: P: 2 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 0,77 mmol/L.

Consecuentemente, se propone un esquema de reacción en que la hidrodecloración de 4-clorofenol da lugar a fenol (1) y ciclohexanona (2). La hidrogenación de fenol, a su vez, origina ciclohexanona (3) y ciclohexanol (4) (Figura 4.7).

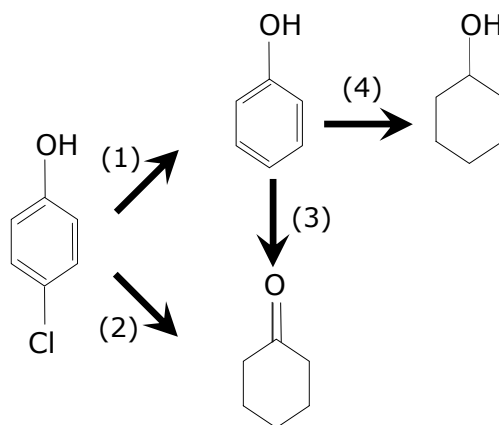


Figura 4.7. Esquema de reacción en la hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa, utilizando el catalizador de $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4.3. ESTUDIO CINÉTICO

Una vez establecido el posible esquema de reacción, y como paso previo a definir las ecuaciones que permitan describir la velocidad de las reacciones involucradas en el proceso, se llevó a cabo la estimación de las posibles limitaciones físicas que pueden afectar al sistema. Estas etapas físicas de transporte son particularmente importantes en las reacciones gas-líquido-sólido, ya que en la aplicación industrial de este tipo de sistemas la presencia de controles difusionales está prácticamente garantizada (González Velasco et al., 1999).

En la reacción de hidrodecloración catalítica de 4-clorofenol en fase acuosa, se producen una serie de procesos de transferencia de materia. De esta forma, el hidrógeno pasa desde la fase gas a la líquida y después se transporta hasta los centros activos del catalizador, sólido poroso que se encuentra en el interior de la cesta catalítica. De la misma manera, el 4-clorofenol debe pasar desde la fase

líquida hasta los centros activos del sólido. Tras llevarse a cabo la reacción química, la presencia de H_2 en exceso, debido a que se introduce continuamente, posibilita que se produzcan reacciones de hidrogenación sucesivas, variándose el esquema de reacción planteado en función de los intermedios de reacción presentes en el medio. A continuación se detallan las etapas generales que describen el proceso de reacción:

1. Difusión del reactivo gaseoso (hidrógeno) desde el gas hacia el seno del líquido.
2. Difusión tanto de hidrógeno como de 4-clorofenol, desde el seno del líquido hasta la superficie del catalizador.
3. Difusión de ambos reactivos a través de los poros del sólido.
4. Adsorción de los reactivos sobre los centros activos del catalizador.
5. Reacción catalítica.
6. Desorción de los productos de reacción de los centros activos.
7. Difusión de los productos formados desde el interior de los poros hasta la superficie del catalizador.
8. Difusión de los productos formados desde la superficie del catalizador hacia el seno del líquido.

Las etapas de difusión (1, 2, 3, 7 y 8) corresponden a fenómenos de transferencia de materia, mientras que las etapas químicas (4, 5 y 6) conllevan la formación o ruptura de enlaces químicos. Todas las etapas tienen lugar en serie, por lo que la velocidad global del proceso vendrá determinada por la etapa más lenta del mismo.

4.3.1. Estudio de las limitaciones por transferencia de materia

En el estudio de las limitaciones por transferencia de materia se consideraron los procesos de difusión externa gas-líquido, desde el gas al seno del

líquido, la difusión externa líquido-sólido, difusión de los reactivos desde el líquido hasta la superficie externa del catalizador y la difusión interna, difusión de los reactivos por el interior de los poros del catalizador. En un primer acercamiento al comportamiento físico del sistema, se evaluó la influencia de diversas variables sobre el proceso, para determinar de manera experimental la existencia de estos efectos. Posteriormente, a partir de correlaciones empíricas, se establecieron los coeficientes de transferencia de materia para cada una de las etapas implicadas en el proceso y de una manera teórica se estimó el valor de estas posibles limitaciones.

La reacción de hidrodecloración tuvo lugar en un reactor cesta agitado. La elección de este sistema de reacción, conlleva ciertas ventajas que permiten limitar la existencia de problemas difusionales en reacciones trifásicas. El sistema de agitación tiene unos baffles integrados para que se realice una apropiada distribución de la fase gas y evitar la formación de vórtices sobre la superficie del líquido. Además la tubería de introducción del gas está próxima a la turbina para que el gas se disperse adecuadamente en el líquido. La disposición del catalizador en una cesta catalítica mejora la eficiencia del proceso de transporte de masa y calor (Ramachandran y Chaudhari, 1983).

Experimentalmente, el estudio de la influencia de la velocidad de agitación (Capítulo III), no evidenció cambios en la velocidad de reacción en el intervalo comprendido entre 500 y 700 rpm, lo que indica la ausencia de control por la etapa de difusión externa. La contribución o limitación por difusión interna suele evaluarse variando el tamaño de partícula del catalizador. En este estudio, se seleccionaron catalizadores de metales nobles soportados sobre γ -alúmina con configuración en cáscara de huevo, con lo que se facilita el acceso de los reactivos a los centros activos, eliminando este posible control (Toebe et al., 2001). Para evitar modificar la configuración del catalizador no se disminuyó el tamaño de

partícula del mismo, trabajando con el tamaño mínimo dentro del intervalo suministrado por el fabricante.

4.3.1.1. Velocidad de transporte de la etapa de difusión externa

La estimación teórica de la existencia de limitaciones de transferencia de materia por problemas de difusión externa se realizó calculando el número de Carberry, tanto para el caso gas-líquido (Ca_{G-L}) como para el líquido-sólido (Ca_{L-S}), que se define como el cociente entre la velocidad de reacción observada y la velocidad máxima de transporte de los reactivos (ecuaciones 4.1 y 4.2). De acuerdo con este criterio, la ausencia de estas limitaciones viene determinada por un número de Carberry inferior a 0,1 para un primer orden de reacción (Carberry, 1961).

$$Ca_{G-L} = \frac{R(H_2)_{obs}}{R(H_2)_{max}} = \frac{R(H_2)_{obs}}{K_L a_v \cdot C_{H_2}^*} < 0,1 \quad [4.1]$$

$$Ca_{L-S} = \frac{R(i)_{obs}}{R(i)_{max}} = \frac{R(i)_{obs}}{K_s a_p \cdot C_i^*} < 0,1 \quad [4.2]$$

donde $R(i)_{obs}$ es la velocidad inicial del reactivo i (mmol/L·s), $R(i)_{max}$ es la velocidad de difusión externa (mmol/L·s), $K_L a_v$ es el coeficiente de transporte de materia gas-líquido (s^{-1}), K_s es el coeficiente de transporte de materia líquido-sólido (m/s), a_p es la relación entre la superficie externa y el volumen del medio de reacción (m^2/m^3) y C_i^* , es la concentración de especies i en el seno del líquido o en la superficie del sólido en el equilibrio (mmol/L), asumiendo que la reacción es rápida y que existe un gradiente máximo de concentración.

El valor de la velocidad de desaparición de 4-clorofenol y de consumo de hidrógeno fue determinado mediante el método de las velocidades iniciales para

cada una de las condiciones de operación ensayadas. A partir de los datos de evolución de 4-clorofenol con el tiempo, los valores de concentración que equivalen a conversiones bajas de este reactivo se ajustaron a una recta, y como pendiente de la misma se obtuvo el valor de la velocidad inicial de desaparición de 4-clorofenol con cada uno de los catalizadores utilizados en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20 y 40 °C. Para el caso del hidrógeno, sabiendo que la estequiometría de la reacción de hidrogenación de 4-clorofenol es 1:1, y teniendo en cuenta que a bajas conversiones de 4-clorofenol, el consumo de hidrógeno para las consecuentes reacciones que tienen lugar puede considerarse despreciable, la velocidad de consumo de este reactivo se supone idéntica a la de desaparición de 4-clorofenol (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Velocidad inicial de desaparición de 4-clorofenol $R(4\text{-cp})_{\text{obs}}$ y de consumo de hidrógeno $R(\text{H}_2)_{\text{obs}}$ (mmol/L·min).

Concentración de catalizador: 1,9 g/L.

Temperatura (°C)	Pd/Al₂O₃	Pt/Al₂O₃	Rh/Al₂O₃
20	0,0055	0,0031	0,0078
30	0,0073	0,0046	0,0089
40	0,0094	0,0059	0,0118

La concentración de hidrógeno que aparece en el denominador de la expresión a partir de la cual se determina el número de Carberry está relacionada con la velocidad máxima de consumo de hidrógeno aplicando la suposición de gradiente máximo. Esta concentración se determinó a partir de la Ley de Henry (ecuación 4.3):

$$P_i = H \cdot C_i \quad [4.3]$$

donde P_i es la presión parcial del gas (bar), H la constante de Henry para el sistema $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ y C_i representa la concentración del gas en equilibrio.

En la Tabla 4.3 se muestran los valores de concentración de los reactivos, 4-clorofenol e hidrógeno, utilizados para determinar la velocidad de transporte. Asumiendo un modelo de gradiente máximo, la concentración de 4-clorofenol se supone igual a la concentración inicial de este reactivo en el medio.

Tabla 4.3. Concentración de hidrógeno y de 4-clorofenol (C_i^*), en el intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 40 °C y una presión de 2 bar.

Temperatura (°C)	C(H ₂)* (mM)	C(4-cp)* (mM)
20	1,63	
30	1,52	0,77
40	1,48	

En la Tabla 4.4 se recogen los datos necesarios para la estimación de $K_L a_v$ y $K_S a_p$, en el intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 40 °C. En relación a las propiedades de los fluidos, se muestran los valores de la densidad del líquido (ρ_L), la viscosidad del líquido (μ_L) obtenida a partir de la ecuación de estimación de Makhija y Stairs (1970), y los valores de tensión superficial del líquido (σ_L) determinados a partir de la expresión propuesta por Hakim et al. (1971) ambas válidas para la estimación de estos parámetros para líquidos polares. La difusividad efectiva, tanto de hidrógeno como de 4-clorofenol en agua, se calcularon utilizando la ecuación de Wilke-Chang, modificación empírica de la ecuación de Stokes-Einstein que permite determinar la difusividad molecular de un soluto infinitamente diluido en un disolvente de acuerdo a la siguiente expresión (ecuación 4.4):

$$D_{mi} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(\phi \cdot P_M)^{0,5} \cdot T}{\mu_L \cdot V_i^{0,6}} \quad (cm^2 / s) \quad [4.4]$$

donde D_{mi} es la difusividad molecular del soluto i en agua, ϕ es el factor de asociación del disolvente que tiene un valor de 2,6 para el agua, P_M es el peso molecular del disolvente (18 g/mol), T es la temperatura (K), μ_L es la viscosidad

del disolvente (cP) y V_i es el volumen molar del soluto i a su temperatura normal de ebullición (cm^3/mol), que toma los valores de 14,3 y 122,5 cm^3/mol para el hidrógeno y el 4-clorofenol, respectivamente, obtenidos de acuerdo a la regla de Schroeder (Reid et al., 1977).

En la Tabla 4.4 se recogen también los valores relacionados con las condiciones de operación (velocidad de agitación (N), velocidad del gas (u_g), determinada a partir del caudal de gas alimentado al reactor, temperatura de reacción y sección del reactor, y concentración del catalizador (w)), los relacionados con el diseño del reactor (diámetro del agitador (d_I), número de potencia (N_p), que toma el valor de 5 cuando el sistema de agitación contiene una turbina Ruston de seis hojas, y volumen de reacción (V_L)) y finalmente con el tipo de catalizador seleccionado (diámetro (d_p) y densidad (ρ_p) de partícula de los catalizadores).

Tabla 4.4. Propiedades de los fluidos y condiciones experimentales y de diseño que intervienen en la hidrodecloración de 4-clorofenol

		Temperatura (°C)		
		20	30	40
Propiedades de los fluidos	ρ_L (kg/m^3)	998,2	995,6	992,2
	μ_L ($\text{kg}/\text{m}\cdot\text{s}$)	$1,0\cdot 10^{-2}$	$9,2\cdot 10^{-3}$	$8,0\cdot 10^{-3}$
	σ_L (N/m)	$7,8\cdot 10^{-2}$	$7,6\cdot 10^{-2}$	$7,4\cdot 10^{-2}$
	D_{mH_2} (m^2/s)	$2,9\cdot 10^{-9}$	$3,4\cdot 10^{-9}$	$3,8\cdot 10^{-9}$
	D_{m4-cp} (m^2/s)	$8,2\cdot 10^{-10}$	$9,4\cdot 10^{-10}$	$1,1\cdot 10^{-9}$
Parámetros de operación y diseño	N (s^{-1})		10	
	u_g (m/s)	$5,4\cdot 10^{-4}$	$5,6\cdot 10^{-4}$	$5,8\cdot 10^{-4}$
	w (kg/m^3)		1,9	
	d_I (m)		$3,3\cdot 10^{-2}$	
	N_p		5	
	V_L (m^3)		$2,6\cdot 10^{-4}$	
	d_p (m)		$3\cdot 10^{-3}$	
	ρ_p (kg/m^3)		1150	

i) Velocidad de transporte de la difusión externa gas-líquido

La determinación del coeficiente volumétrico de transporte $K_L a_v$ se puede estimar a partir de correlaciones experimentales entre el número de Sherwood (Sh), el número de Reynolds (Re) y el número de Schmidt (Sc). La estimación de este coeficiente en este trabajo se realizó por medio de dos correlaciones utilizadas en sistemas de reacción semejantes al utilizado en este estudio, las correlaciones propuestas por Yagi y Yoshida (1975) y por Hoffer et al. (2004).

Yagi y Yoshida (1975) establecieron una correlación para la estimación de $K_L a_v$ en la desorción de oxígeno en una disolución acuosa de glicerol a 30 °C en un reactor agitado con un turbina de 6 hojas de 10 cm de diámetro y con una distancia al fondo del reactor de 10 cm. Se basa en la determinación de una modificación del número de Sherwood $\left(\frac{K_L a_v \cdot d_I^2}{D_{mH_2}} \right)$, a partir del número de Reynolds $\left(\frac{d_I^2 \cdot N \cdot \rho_L}{\mu_L} \right)$, el número de Froude $\left(\frac{d_I \cdot N^2}{g} \right)$, el número de Schmidt $\left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{mH_2}} \right)$, un número adimensional que relaciona propiedades del líquido con velocidad del gas $\left(\frac{\mu_L \cdot u_g}{\sigma_L} \right)$ establecido por Johnson et al. (1957) y el número de aeración $\left(\frac{d_I \cdot N}{u_g} \right)$. Los valores de los exponentes de los distintos términos que integran la correlación, fueron determinados experimentalmente, tomando como referencia valores de la bibliografía. La ecuación 4.5 representa la expresión general utilizada para la determinación de $K_L a_v$ en la transferencia de hidrógeno a la disolución acuosa:

$$\frac{K_L a_v \cdot d_I^2}{D_{mH_2}} = 0,06 \cdot \left(\frac{d_I^2 \cdot N \cdot \rho_L}{\mu_L} \right)^{1,5} \cdot \left(\frac{d_I \cdot N^2}{g} \right)^{0,19} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{mH_2}} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{\mu_L \cdot u_g}{\sigma_L} \right)^{0,6} \cdot \left(\frac{d_I \cdot N}{u_g} \right)^{0,32} \quad [4.5]$$

El mismo análisis fue realizado utilizando la correlación de Hoffer et al. (2004) para la obtención de este coeficiente. Estos autores evaluaron la transferencia de materia en la hidrogenación de succinonitrilo con un catalizador Ni-Raney en un reactor tipo slurry. La determinación experimental de $K_L a_V$ a través de un método basado en la medida de la absorción de hidrógeno por el disolvente a diferentes presiones, fue corroborada por la estimación del mismo parámetro a través de la siguiente correlación empírica (ecuación 4.6), concluyendo que dicha correlación es capaz de predecir adecuadamente los valores del coeficiente $K_L a_V$ en reactores trifásicos.

$$K_L a_V = 1,26 \cdot 10^{-5} \cdot \left(D_{mH_2}^{0,2} \cdot \mu_L^{-0,9} \cdot \rho_L^{0,9} \cdot \sigma_L^{0,1} \cdot N^{1,7} \cdot d_I^{1,4} \right) \quad [4.6]$$

En la Tabla 4.5, se recogen los datos obtenidos de $K_L a_V$ a las diferentes temperaturas de reacción utilizando ambas correlaciones. La variación de este coeficiente con la temperatura es función de la variación de las propiedades del líquido y del coeficiente de difusión de hidrógeno en agua. Como puede observarse los valores del coeficiente $K_L a_V$ están muy próximos entre sí, no detectándose diferencias significativas en la variación del mismo, ni en el intervalo de temperatura estudiado ni en función de la correlación empleada.

Tabla 4.5. Valores del parámetro $K_L a_V$ (s^{-1}) obtenidos a partir de la correlación de Yagi y Yoshida (1975) y de Hoffer et al. (2004).

Temperatura (°C)	$K_L a_V$ (s^{-1})	
	Yagi y Yoshida, (1975)	Hoffer et al. (2004)
20	0,017	0,020
30	0,020	0,023
40	0,022	0,025

En la Tabla 4.6, se resumen los valores del número de Carberry. Este se calculó utilizando como $K_L a_V$, la media obtenida entre los valores del coeficiente de

transporte obtenido mediante las dos correlaciones. Como puede observarse no se predice la existencia de limitaciones difusionales gas-líquido, ya que todos los valores de Ca_{G-L} son muy inferiores a 0,1.

Tabla 4.6. Valores del número de Carberry gas-líquido a las temperaturas estudiadas.

Temperatura (°C)	Pd/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	Rh/Al ₂ O ₃
20	0,0030	0,0017	0,0043
30	0,0037	0,0033	0,0045
40	0,0045	0,0040	0,0057

ii) Velocidad de transporte de la etapa de difusión externa líquido-sólido

De forma similar se procedió a la estimación de las posibles limitaciones frente a la transferencia de materia líquido-sólido. En esta ocasión se estimaron los coeficientes de transporte de materia (K_s) que rigen tanto el transporte de hidrógeno como de 4-clorofenol desde el seno del líquido a la superficie externa de las partículas de catalizador. La estimación se llevó a cabo a partir de la correlación propuesta por Teshima y Ohashi (1977), que es una adaptación de la ecuación de Frössling (ecuación 4.7), correlación empírica basada en números adimensionales, en las que se relacionan los números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) y Schmidt (Sc):

$$Sh = \frac{K_s \cdot d_p}{D_{mi}} = 2 + c Re^n Sc^m \quad [4.7]$$

Estos autores utilizaron un reactor cesta para determinar cinéticas de reacciones catalíticas, en las que la existencia de gradientes de temperatura y de concentración en la superficie del catalizador limitaba la velocidad de la reacción. La estimación del coeficiente de transporte líquido-sólido se realizó a partir de la siguiente ecuación (4.8):

$$\frac{K_s \cdot d_p}{D_{m_i}} = 2 + 0,012 \cdot \left(\frac{e \cdot d_p^4 \cdot \rho_L^3}{\mu_L^3} \right)^{0,41} \cdot \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_{m_i}} \right)^{0,64} \quad [4.8]$$

donde e es la potencia suministrada por unidad de masa (m^2/s^3). El valor de e (ecuación 4.9) está relacionado con el consumo energético (P_c), el cual puede ser estimado mediante la correlación de Michel y Miller (1962) y es función de la presencia de burbujas de gas, del número de potencia, de la velocidad de agitación, del diámetro del agitador, de la densidad del fluido y de la velocidad superficial del gas (Q_g) (ecuación 4.10):

$$e = \left(\frac{P_c}{\rho_L \cdot V_L} \right) \quad [4.9]$$

$$P_c = 0,812 \cdot \left(\frac{N_p^2 \cdot N^7 \cdot d_I^{10} \cdot \rho_L^2}{Q_g^{0,56}} \right)^{0,45} \quad [4.10]$$

En el intervalo de temperatura estudiado, los valores de e alcanzaron un valor medio de $1,09 \text{ m}^2/\text{s}^3$.

En la Tabla 4.8 se recogen los valores del producto $K_s a_p$, donde a_p representa la relación entre la superficie externa y el volumen de la partícula (m^2/m^3), estimado mediante la ecuación 4.11:

$$a_p = \left(\frac{6 \cdot w}{\rho_p \cdot d_p} \right) \quad [4.11]$$

De acuerdo a los valores de la Tabla 4.7, la mayor transferencia de reactivo hidrógeno respecto a la de 4-clorofenol, puede ser consecuencia de la mayor concentración del mismo en el seno del líquido en estas condiciones de reacción y a su mayor difusividad en agua.

Tabla 4.7. Valores del parámetro $K_s a_p$ (s^{-1}) obtenidos a partir de la correlación de Teshima y Ohashi (1977) y el valor de a_p (ecuación 4.11).

Temperatura (°C)	$K_s a_p$ (s^{-1})	
	H ₂	4-cp
20	$3,98 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$
30	$4,41 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$
40	$4,83 \cdot 10^{-3}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$

En la Tabla 4.8 se recogen los valores del número de Carberry. De acuerdo a los valores obtenidos, se puede concluir que el sistema opera en ausencia de limitaciones difusionales líquido-sólido para ambos reactivos. Es interesante resaltar que un aumento de la velocidad de reacción del proceso, por ejemplo producido al aumentar la concentración de 4-clorofenol a tratar, conllevaría asociado la aparición de limitaciones difusionales líquido-sólido para el 4-clorofenol, de acuerdo con el valor del número de Carberry obtenido cuando la reacción de hidrodecloración se lleva a cabo a 40 °C con el catalizador de Rh/Al₂O₃.

Tabla 4.8. Valores del número de Carberry líquido-sólido, a las temperaturas estudiadas.

Temperatura (°C)	Pd/Al ₂ O ₃		Pt/Al ₂ O ₃		Rh/Al ₂ O ₃	
	H ₂	4-cp	H ₂	4-cp	H ₂	4-cp
20	0,014	0,047	0,008	0,027	0,020	0,067
30	0,018	0,057	0,016	0,051	0,022	0,069
40	0,022	0,067	0,019	0,046	0,028	0,084

4.3.1.2. Velocidad de transporte de la etapa de difusión interna

El análisis de limitaciones debidas a la difusión interna se realizó aplicando el criterio de Weisz-Prater ($(\Phi_s)_i$) establecido por Lee (1985). Dicho criterio establece que en reacciones de primer orden catalizadas por partículas esféricas sin

gradientes de concentración ni de temperatura, siempre y cuando el valor obtenido al aplicar la ecuación 4.12 sea inferior a 1, se puede afirmar que el sistema no opera bajo limitaciones de transferencia por difusión interna.

$$(\Phi_S)_i = \frac{R_{i_{obs}} \cdot \left(\frac{d_p}{6}\right)^2}{C_i^* \cdot De_i} < 1 \quad [4.12]$$

donde De_i es la difusividad efectiva de los reactantes en la matriz del catalizador (m^2/s), estimada como el 10 % de la difusividad molecular de los reactantes en agua, de acuerdo al criterio establecido por Butt (1980), en ausencia del conocimiento de la tortuosidad del catalizador.

Se realizó una modificación de esta ecuación por emplear catalizadores con configuración en cáscara de huevo. De acuerdo a Wuchter et al. (2006), el factor $d_p/6$ puede ser sustituido por la variable L (m), que representa el espesor de la capa activa, el cual se encuentra en el intervalo comprendido entre 150 y 200 μm para los catalizadores estudiados (ecuación 4.13):

$$(\Phi_S)_i = L^2 \cdot \frac{R_{i_{obs}}}{C_i^* \cdot De_i} \quad [4.13]$$

En la Tabla 4.9 se presentan los resultados obtenidos en la estimación del módulo de Weisz-Prater para el hidrógeno y el 4-clorofenol. Los valores de este módulo son, en todos los casos, muy inferiores a 1, por lo que puede considerarse que no existe control del proceso por limitaciones difusionales para ninguno de los reactivos involucrados en la reacción.

Tabla 4.9. Valores del módulo de Weisz-Prater, criterio utilizado para determinar la existencia de limitaciones difusionales líquido-sólido, a las temperaturas estudiadas.

Temperatura (°C)	Pd/Al ₂ O ₃		Pt/Al ₂ O ₃		Rh/Al ₂ O ₃	
	H ₂	4-cp	H ₂	4-cp	H ₂	4-cp
20	0,024	0,089	0,013	0,051	0,034	0,129
30	0,029	0,106	0,026	0,094	0,036	0,127
40	0,035	0,120	0,030	0,106	0,043	0,151

4.3.2. Modelo cinético

Una vez establecidas las condiciones de operación, donde puede asumirse que la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol tiene lugar en régimen de control químico, se llevó a cabo el estudio cinético de esta reacción con los catalizadores de Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃, en el reactor trifásico tipo cesta operando en continuo para la fase gas y en discontinuo para la fase líquida.

En este tipo de reactores, en el que no existe variación significativa del volumen de reacción, los datos de velocidad de reacción no se obtienen de forma directa sino a partir de datos de variación de la concentración de los reactivos durante el avance de la reacción. Al operar con un importante exceso de hidrógeno, la concentración de éste puede suponerse prácticamente constante a lo largo de la reacción, lo que permitió introducir el valor de la concentración de este reactivo en la constante cinética y proponer un modelo cinético capaz de describir el proceso, en función de la variación de la concentración de los compuestos que forman parte del medio de reacción con el tiempo.

Una vez discutidos los posibles esquemas de reacción y asumiendo la ausencia de limitaciones de transferencia de materia en el proceso, se plantearon las ecuaciones de velocidad para cada una de las reacciones, suponiendo orden de reacción 1 respecto al reactivo 4-clorofenol. Este planteamiento, que validará las

rutas de reacción previamente establecidas, se realizó de acuerdo al modelo más complejo (Figura 4.7), que corresponde a un conjunto de reacciones serie-paralelo donde el clorofenol reacciona con hidrógeno para producir fenol y ciclohexanona, siendo este último y el ciclohexanol producidos a su vez a partir de la hidrogenación de fenol.

Las velocidades de producción de cada compuesto de reacción (R_i), expresadas como la variación del número de moles de cada especie por unidad de tiempo para un volumen constante de reacción, teniendo en cuenta que la concentración de catalizador es la misma en todos los ensayos, se relacionaron con las velocidades de cada reacción (r_n), como se recoge en las siguientes expresiones (ecuaciones 4.14 - 4.17):

$$R_{4-cp} = \frac{dC_{4-cp}}{dt} = -r_1 - r_2 = -k_1 \cdot C_{4-cp} - k_2 \cdot C_{4-cp} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{4-cp} \quad [4.14]$$

$$R_{ph} = \frac{dC_{ph}}{dt} = r_1 - r_3 - r_4 = k_1 \cdot C_{4-cp} - (k_3 + k_4) \cdot C_{ph} \quad [4.15]$$

$$R_{c-ona} = \frac{dC_{c-ona}}{dt} = r_2 + r_3 = k_2 \cdot C_{4-cp} + k_3 \cdot C_{ph} \quad [4.16]$$

$$R_{c-ol} = \frac{dC_{c-ol}}{dt} = r_4 = k_4 \cdot C_{ph} \quad [4.17]$$

La resolución de las ecuaciones diferenciales propuestas (4.14 - 4.17) se realizó aplicando condiciones de contorno a tiempo $t = 0$:

$$C_{4-cp} = C_{4-cp_0}$$

$$C_{ph} = C_{c-ona} = C_{c-ol} = 0$$

da lugar a las siguientes expresiones que describen la evolución de los compuestos orgánicos involucrados en la reacción en función del tiempo:

$$C_{4-cp} = C_{4-cp_0} \cdot \exp(-(k_1 + k_2) \cdot t) \quad [4.18]$$

$$C_{ph} = \left(\frac{k_1 \cdot C_{4-cp_0}}{k_3 + k_4 - k_1 - k_2} \right) \cdot (\exp(-(k_1 + k_2) \cdot t) - \exp(-(k_3 + k_4) \cdot t)) \quad [4.19]$$

$$C_{c-ona} = \left(\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_{4-cp_0}}{k_3 + k_4 - k_1 - k_2} \right) \cdot \left(\frac{-1}{(k_1 + k_2)} \cdot (\exp(-(k_1 + k_2) \cdot t) - 1) + \frac{1}{(k_3 + k_4)} \cdot (\exp(-(k_3 + k_4) \cdot t) - 1) \right) - \left(\frac{k_2 \cdot C_{4-cp_0}}{(k_1 + k_2)} \right) \cdot (\exp(-(k_1 + k_2) \cdot t) - 1) \quad [4.20]$$

$$C_{c-ol} = \left(\frac{k_1 \cdot k_4 \cdot C_{4-cp_0}}{k_3 + k_4 - k_2 - k_1} \right) \cdot \left(\left(\frac{-1}{(k_1 + k_2)} \cdot (\exp(-(k_1 + k_2) \cdot t) - 1) + \frac{1}{(k_3 + k_4)} \cdot (\exp(-(k_3 + k_4) \cdot t) - 1) \right) \right) \quad [4.21]$$

Las ecuaciones 4.18 - 4.21 se ajustaron simultáneamente a los valores experimentales de concentración frente a tiempo, por medio de un ajuste múltiple no lineal usando el algoritmo de Marquardt para la convergencia de los parámetros. El nivel de probabilidad del ajuste fue del 95 %, y se realizó empleando el paquete comercial de software matemático Origin 6.1.

4.3.2.1. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Pd/Al₂O₃

En la aplicación del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Pd/Al₂O₃, no se tuvo en consideración la existencia de la reacción 4 (ecuación 4.21), ya que en ningún caso se detectó ciclohexanol en el efluente de reacción.

En la Tabla 4.10, se recogen los valores de los parámetros cinéticos ($k_1 - k_3$) obtenidos mediante el ajuste a los datos experimentales y el intervalo de confianza de estos parámetros para el 95 %, junto con el coeficiente de correlación lineal obtenido (r^2). Puede observarse la diferencia de magnitud existente entre la constante k_1 , y las constantes cinéticas que definen a las reacciones r_2 y r_3 , por lo que la reacción predominante que controla la ruta de reacción propuesta viene determinada por la hidrogenación de 4-clorofenol a fenol.

Tabla 4.10. Resultados obtenidos en el ajuste al modelo propuesto para la evolución de los compuestos presentes en la hidrodecloración de 4-clorofenol con el catalizador de Pd/Al₂O₃.

Concentración de catalizador: 1,9 g/L.

Temperatura (°C)	Constante cinética (h ⁻¹)				r ²
	k	Valor óptimo	Valor mínimo	Valor máximo	
20	k ₁	0,42	0,41	0,43	0,999
	k ₂	0,03	0,02	0,04	
	k ₃	0,02	0,01	0,03	
30	k ₁	0,56	0,53	0,59	0,989
	k ₂	0,04	0,01	0,07	
	k ₃	0,03	0	0,06	
40	k ₁	0,73	0,70	0,76	0,989
	k ₂	0,06	0,03	0,09	
	k ₃	0,04	0,01	0,07	

El ajuste del modelo a los resultados experimentales de evolución con el tiempo de 4-clorofenol, fenol y ciclohexanona en el medio de reacción a las temperaturas estudiadas se muestra en la Figura 4.8. Como puede apreciarse, el modelo propuesto ajusta de manera precisa los datos experimentales.

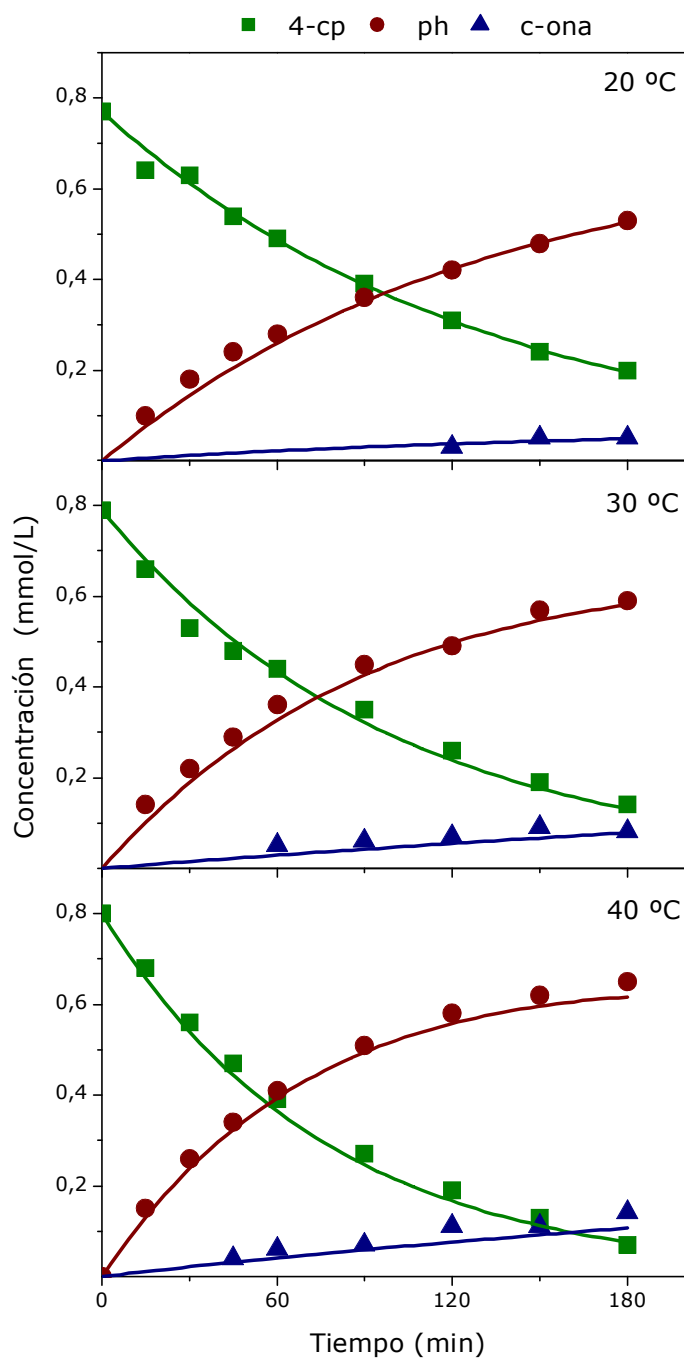


Figura 4.8. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción, con el catalizador de Pd/Al₂O₃. Datos experimentales (símbolos), valores reproducidos de acuerdo al modelo (líneas).

Condiciones de operación: P: 2 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 0,77 mmol/L.

4.3.2.2. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Pt/Al₂O₃

En la Tabla 4.11 se recogen los valores de los parámetros obtenidos mediante el ajuste a los datos experimentales y el intervalo de confianza al 95 %, junto con el coeficiente de correlación lineal (r^2). Puede observarse la diferencia de magnitud considerable entre la constante k_1 , y las demás constantes cinéticas, todas del mismo orden de magnitud, por lo que la ruta predominante que controla el mecanismo de reacción viene dada por la reacción r_1 .

Tabla 4.11. Resultados obtenidos en el ajuste del modelo propuesto en la hidrodecloración de 4-clorofenol con el catalizador de Pt/Al₂O₃.

Concentración de catalizador: 1,9 g/L.

Temperatura (°C)	Constante cinética (h ⁻¹)				r^2
	k	Valor óptimo	Valor mínimo	Valor máximo	
20	k_1	0,20	0,17	0,23	0,993
	k_2	0,06	0,03	0,09	
	k_3	0,07	0,04	0,10	
	k_4	0,15	0,12	0,18	
30	k_1	0,33	0,30	0,36	0,993
	k_2	0,06	0,03	0,09	
	k_3	0,12	0,05	0,19	
	k_4	0,07	0,05	0,09	
40	k_1	0,42	0,37	0,47	0,982
	k_2	0,08	0,03	0,13	
	k_3	0,16	0,08	0,24	
	k_4	0,11	0,09	0,13	

El ajuste del modelo a los resultados experimentales de evolución con el tiempo de 4-clorofenol, fenol, ciclohexanona y ciclohexanol en el medio de reacción a las temperaturas estudiadas se muestra en la Figura 4.9. Como puede apreciarse,

en todos los casos el modelo propuesto ajusta de manera precisa los datos experimentales obtenidos.

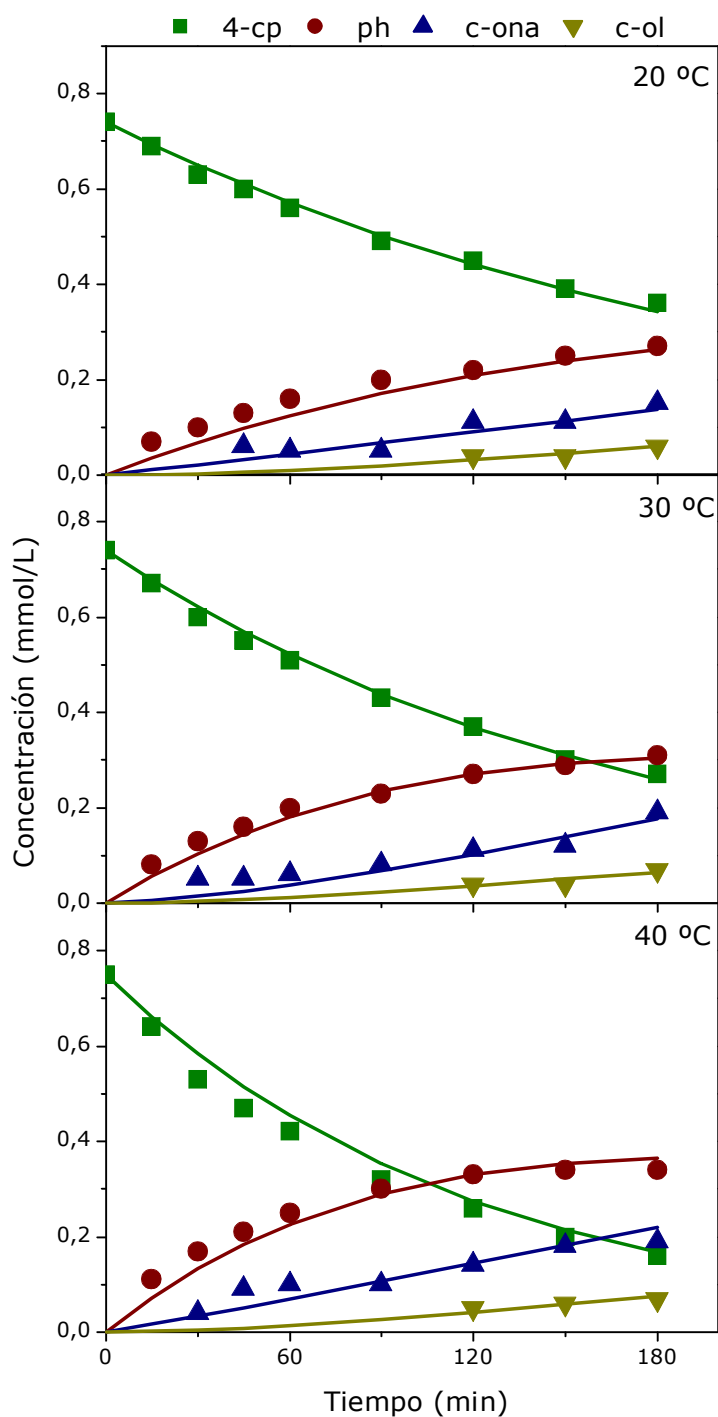


Figura 4.9. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción, con el catalizador de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas).

Condiciones de operación: P: 2 bar, $Q(\text{H}_2)$: 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 1,9 g/L, $C(4\text{-cp}_0)$: 0,77 mmol/L.

4.3.2.3. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Rh/Al₂O₃

Las expresiones que determinan la evolución de los 4 compuestos orgánicos presentes en esta reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol con el catalizador de Rh/Al₂O₃ han sido definidas de la ecuación 4.18 a la ecuación 4.21, ya que la ruta de esta reacción utilizando el catalizador de Rh/Al₂O₃, podría ser la misma que la descrita para el catalizador Pt/Al₂O₃.

En la Tabla 4.12, se recogen los valores de los parámetros calculados mediante el ajuste de los datos experimentales y los valores extremos para un intervalo de confianza del 95 %, junto con el coeficiente de correlación (r^2). En este caso no se observan diferencias significativas entre los valores estimados para las constantes cinéticas k_1 , k_3 y k_4 , pues son todas del mismo orden de magnitud en función de la temperatura estudiada, de manera que el sistema catalítico permite llevar a cabo la reacción de hidrodecloración o de hidrogenación de los compuestos con una velocidad similar.

Tabla 4.12. Resultados obtenidos en el ajuste del modelo propuesto para la evolución de los compuestos presentes en la hidrodechloración de 4-clorofenol con el catalizador de Rh/Al₂O₃.

Concentración de catalizador: 1,9 g/L.

Temperatura (°C)	Constante cinética (h ⁻¹)				r ²
	k	Valor óptimo	Valor mínimo	Valor máximo	
20	k ₁	0,43	0,37	0,49	0,949
	k ₂	0,21	0,15	0,27	
	k ₃	0,42	0,25	0,59	
	k ₄	0,38	0,33	0,43	
30	k ₁	0,52	0,44	0,60	0,910
	k ₂	0,25	0,17	0,33	
	k ₃	0,51	0,28	0,74	
	k ₄	0,51	0,46	0,56	
40	k ₁	0,64	0,57	0,71	0,986
	k ₂	0,39	0,32	0,46	
	k ₃	0,78	0,60	0,96	
	k ₄	0,65	0,60	0,70	

En la Figura 4.10 se representan los datos experimentales de evolución de las concentraciones de los compuestos presentes en el medio de reacción con el tiempo, junto con las curvas resultantes de la simulación utilizando el modelo cinético propuesto. El ajuste en la reacción realizada empleando el catalizador de Rh/Al₂O₃, resultó menos preciso que los realizados para la misma utilizando tanto el catalizador de Pd/Al₂O₃ como el de Pt/Al₂O₃, aunque describe correctamente la tendencia esperada.

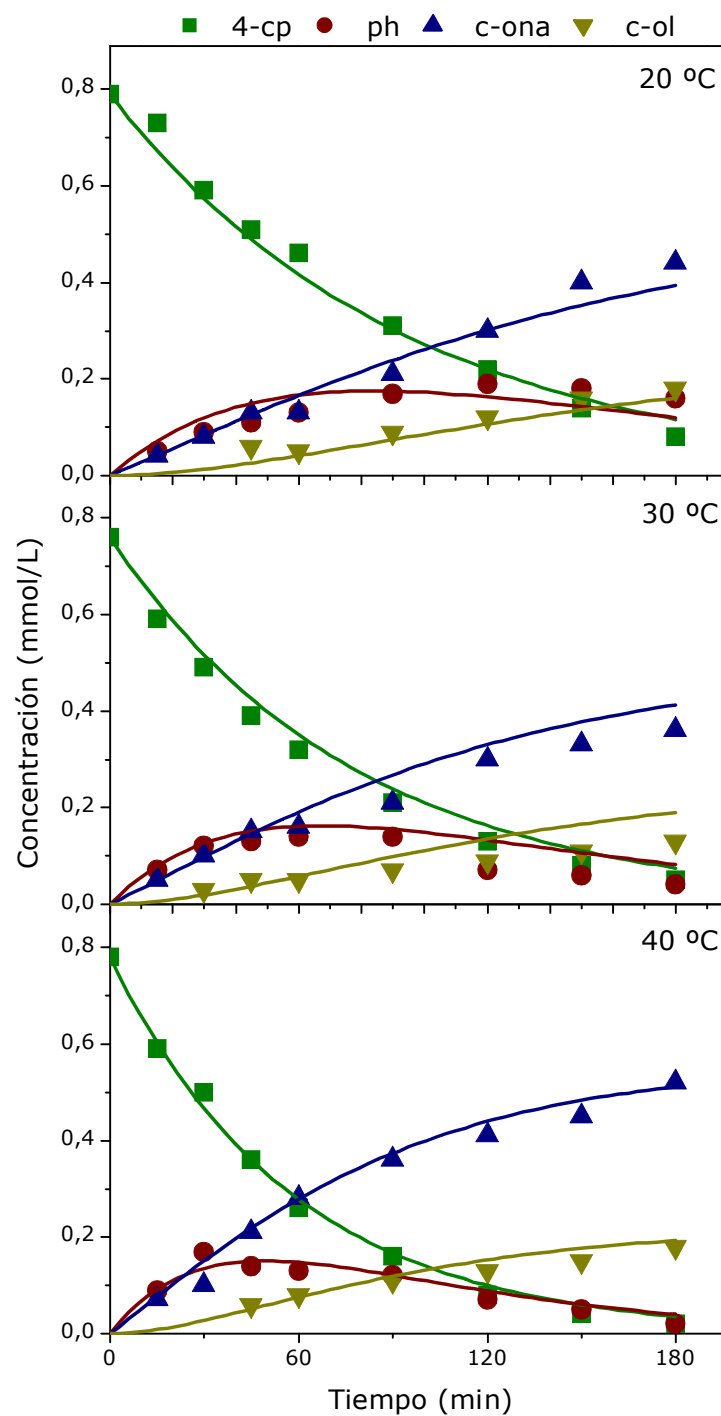


Figura 4.10. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción, con un catalizador de Rh/Al₂O₃. Datos experimentales (símbolos), reproducción de acuerdo al modelo (líneas).

Condiciones de operación: P: 2 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 1,9 g/L, C(4-cp₀): 0,77 mmol/L.

4.3.3. Evaluación del comportamiento de los catalizadores de Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃

La propuesta de un modelo cinético para la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol permitió obtener el valor de las constantes cinéticas involucradas en el proceso, para diferentes temperaturas de reacción empleando distintos catalizadores. La influencia del reactivo hidrógeno en la velocidad de reacción aparece integrada en el valor de la constante cinética, ya que se asume que su concentración permanece invariable durante la reacción.

La Figura 4.11, representa la relevancia de las distintas reacciones involucradas en el proceso de hidrodecloración de 4-clorofenol en función del catalizador utilizado. Coincide en todos los casos que la reacción r_1 , en la que el 4-clorofenol, reacciona con hidrógeno para producir fenol, único intermedio de reacción, es la reacción predominante. Aún así, el valor de la constante cinética asociada a esta reacción k_1 , es muy diferente para cada catalizador (Tablas 4.11 – 4.13), pues mientras que en las reacciones catalizadas por Pd/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃, el valor de esta constante oscila con la temperatura de reacción entre 0,42 y 0,73 h⁻¹, en la reacción llevada a cabo con el catalizador de Pt/Al₂O₃ se alcanzan resultados muy inferiores (0,20 - 0,42 h⁻¹), lo que indica la menor velocidad de desaparición de 4-clorofenol empleando este catalizador.

En la Figura 4.11 también se pueden observar diferencias significativas en cuanto a la importancia de una reacción frente a las otras. En la reacción llevada a cabo con el catalizador de Pd, existe tal diferencia entre los valores de las constantes cinéticas que caracterizan a cada reacción, que el aporte de la reacción de hidrogenación de fenol a ciclohexanona (r_3), es prácticamente despreciable, en el intervalo de temperatura estudiado. En el caso de la reacción catalizada por Pt/Al₂O₃, se observó una diferencia clara entre la r_1 , y el resto de reacciones,

definidas por valores de las constantes cinéticas semejantes y muy inferiores a k_1 . Por último, cabe destacar la situación observada en el proceso de hidrodecloración de 4-clorofenol con el catalizador de Rh/ Al_2O_3 , en el que existen 3 reacciones (r_1 , r_3 y r_4) con la misma significación, resultando la conversión prácticamente total tanto del reactivo de partida, como del intermedio de reacción (fenol), mientras que la otra reacción que se produce (r_2), es descrita por un valor de la constante cinética tan elevado como el que describe la reacción de mayor importancia (r_1) cuando se empleó el catalizador de Pt/ Al_2O_3 .

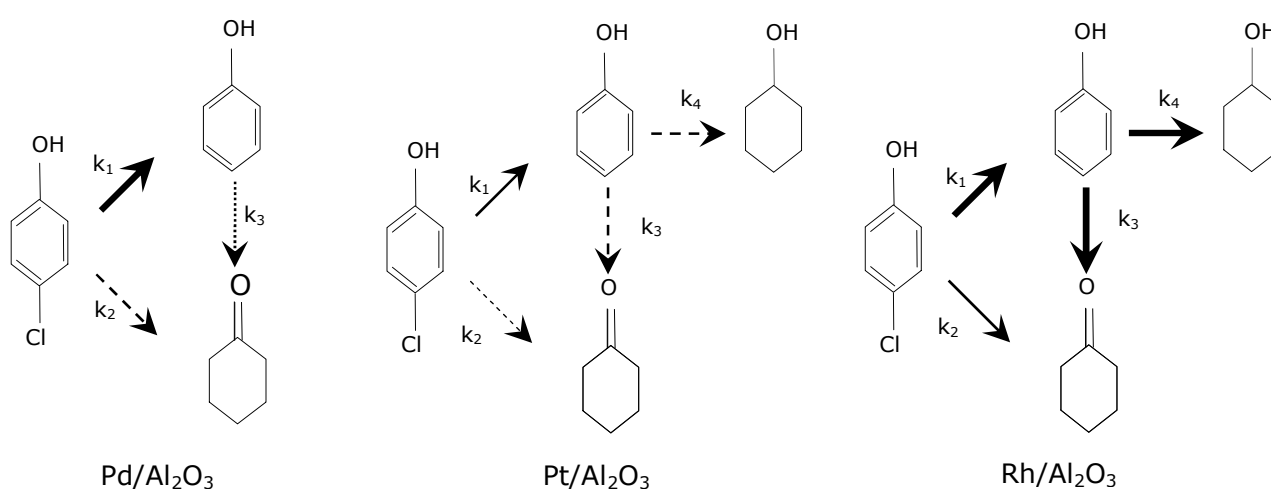


Figura 4.11. Importancia de las reacciones involucradas en el modelo cinético propuesto para la reacción de hidrodecloración catalítica de 4-clorofenol. El grosor de las líneas se realiza en función de su significación: $\rightarrow > \rightarrow > -\rightarrow > \cdots \rightarrow$

A partir de las consideraciones anteriores, se pueden extraer conclusiones sobre la selectividad hacia los productos de reacción en función del catalizador utilizado. De acuerdo a los valores de las constantes cinéticas, el catalizador de Pd es selectivo a fenol y ciclohexanona, mientras que el catalizador de Pt muestra mayor selectividad a ciclohexanona, siendo también relevante la selectividad mostrada a fenol. Los resultados obtenidos con el catalizador de Rh resultan de gran interés, pues además de presentar una alta actividad, presenta una elevada

selectividad a ciclohexanona y ciclohexanol, producto de menor toxicidad entre los detectados.

5. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE
4-CLOROFENOL EN UN REACTOR CESTA OPERANDO
EN CONTINUO

5. HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL EN UN REACTOR CESTA OPERANDO EN CONTINUO

Para llevar a cabo estudio de la estabilidad del catalizador con el tiempo de uso es necesario trabajar en un sistema de reacción en el que tanto la fase líquida como la fase gas sean alimentadas de forma continua. Para ello se realizaron diversas modificaciones al reactor cesta original, presentadas detalladamente en el Capítulo II de esta Memoria. Además, se realizó un estudio fluidodinámico del sistema para conocer el tipo de circulación del fluido en el mismo.

Esta nueva configuración del reactor y el sistema de operación adoptado, facilitaron que la reacción de hidrodecloración se pudiera llevar a cabo tanto con catalizadores soportados sobre alúmina como sobre carbón activo, soporte con elevada capacidad de adsorción. El fenómeno de adsorción puede enmascarar los resultados cuando se opera en discontinuo, sin embargo, una vez alcanzado el estado estacionario, las contribuciones del proceso de adsorción a la desaparición del contaminante del medio son poco significativas, por lo que la desaparición de 4-clorofenol puede atribuirse únicamente a la reacción química.

De manera general, los catalizadores de metales nobles soportados muestran pérdidas de actividad como consecuencia de su uso en la reacción de hidrodecloración en fase líquida (Aramendia et al., 2001, Yuan y Keane, 2004-b). Para analizar este comportamiento se realizaron ensayos de estabilidad de 100 h empleando catalizadores comerciales de Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pd/CA y Rh/CA. Estos ensayos no se realizaron con catalizadores constituidos por Pt como fase activa, ya que éstos mostraron una baja actividad en los ensayos en discontinuo.

Una vez determinada la estabilidad de los catalizadores en reacción, se evaluó la cinética de la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol en el proceso

continuo, validando, de esta manera, el modelo planteado en el Capítulo IV. Previamente, se estimó de nuevo la posible existencia de limitaciones de transferencia de materia debido a las modificaciones realizadas en el sistema.

5.1. ESTUDIO DE LA FLUIDODINÁMICA DEL SISTEMA

La hipótesis más sencilla en el estudio de la simulación y diseño de reactores químicos es suponer que la circulación del fluido dentro del reactor es próxima a alguno de los modelos ideales de circulación, en este caso, el de tanque agitado con mezcla perfecta. Las modificaciones realizadas en el reactor original podrían haber producido una desviación del comportamiento ideal. Generalmente estas desviaciones con respecto al patrón ideal de flujo son causadas por la aparición de zonas estancadas en el reactor (zonas muertas) o por la canalización o recirculación del fluido (cortocircuito).

El estudio de la circulación del fluido en el reactor tanque modificado se realizó mediante la determinación de la función de distribución de tiempos de residencia (*FDTR*). Para ello, se introdujo en el sistema una disolución de trazador, KCl 0,01 M (160 mL), y se operó aplicando al sistema una perturbación en escalón inverso mediante la alimentación de una corriente de agua. Las variables de operación se mantuvieron constantes (T : 30 °C, P : 1 bar, $Q(H_2)$: 50 mLN/min, ω : 600 rpm) y, para simular el comportamiento del sistema en reacción, se llenó la cesta catalítica con una cantidad de bolitas de vidrio que ocupaban un volumen semejante al ocupado por una masa de 0,5 g de catalizador en reacción. En el momento inicial del ensayo se activó la bomba cromatográfica con un caudal de agua de 3 mL/min. La determinación de la variación de la concentración del trazador con el tiempo de operación se realizó mediante la medida de la conductividad eléctrica.

En la Figura 5.1 se recoge la evolución de la conductividad del efluente de salida del reactor con el tiempo de operación. La conductividad sufrió un descenso pronunciado durante los primeros 100 min de ensayo, y alcanzó la conductividad del agua ($2,2 \mu\text{S}/\text{cm}$) a los 200 min de ensayo.

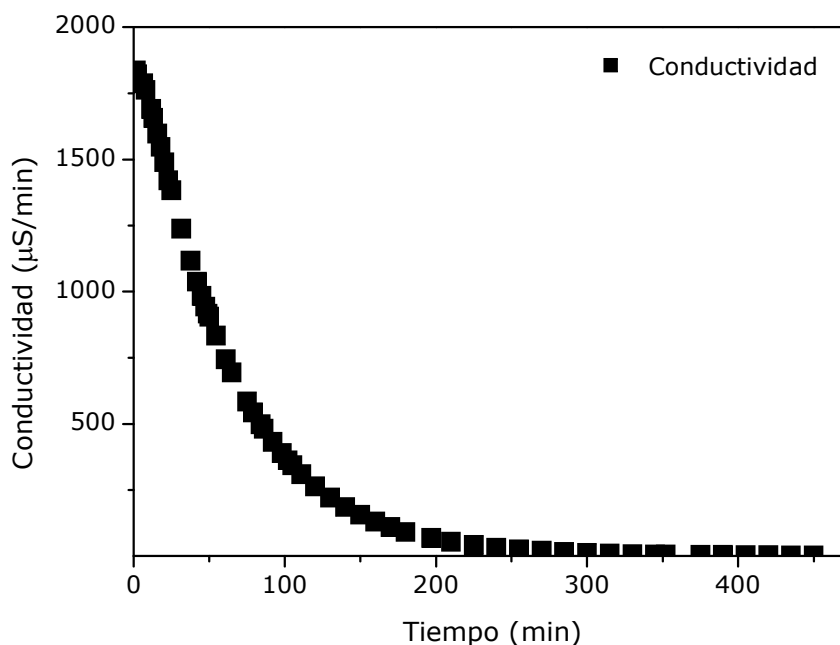


Figura 5.1. Evolución de la conductividad del efluente con el tiempo de operación.

Debido a la relación lineal existente entre la concentración de KCl y la conductividad, la representación de las distintas curvas se realizó a partir de los datos de conductividad tomados a diferentes tiempos. A partir de los datos de conductividad se determinó la curva $1-F$ (Figura 5.2), que relaciona la concentración de trazador a un tiempo t con la concentración inicial de trazador empleada, a partir de la cual se calculó la curva F (Figura 5.2).

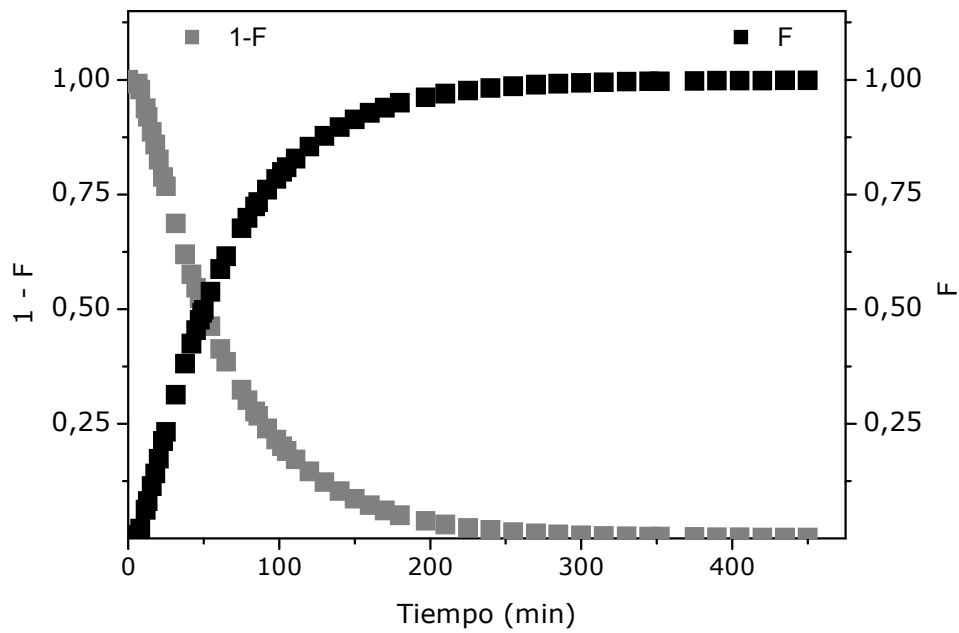


Figura 5.2. Evolución de la curva $1-F$ y de la curva F con el tiempo de operación.

Para determinar el flujo del fluido es habitual representar la curva de distribución de tiempos de residencia normalizada en función de un tiempo adimensional (θ), que se define como el cociente entre el tiempo real y el tiempo de residencia (ecuación 5.1):

$$\theta = \frac{t}{V/Q} \quad [5.1]$$

De esta manera se puede obtener la curva $E(\theta)$ por derivación de la curva F expresada en función del tiempo adimensional (θ) (ecuación 5.2):

$$E(\theta) = \frac{dF}{d\theta} \quad [5.2]$$

En la Figura 5.3, se muestra la curva $E(\theta)$ obtenida experimentalmente, la cual se comparó con la curva $E(\theta)$ teórica, representada por la ecuación 5.3 en la idealidad.

$$E(\theta) = \exp(-\theta) \quad [5.3]$$

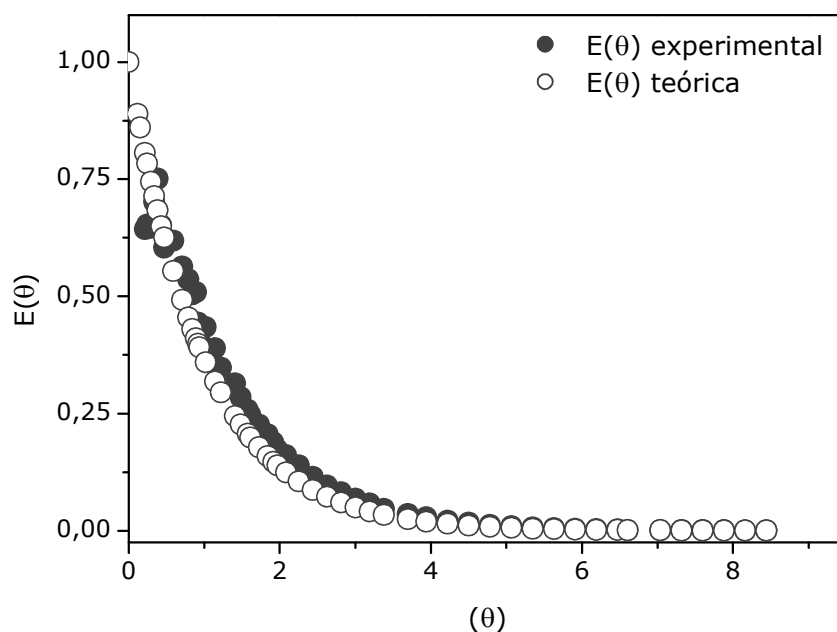


Figura 5.3. Evolución de la FCTR en tiempo adimensional.

La FCTR teórica y experimental prácticamente no muestran diferencias en el comportamiento del fluido en el sistema de reacción diseñado, resultando muy similar al comportamiento en un reactor tanque agitado con circulación del fluido en mezcla perfecta ideal.

La caracterización de la curva $E(\theta)$, mediante la determinación de sus momentos, mostró contradicciones que no permitieron relacionar el comportamiento del sistema con alguno de los modelos que tratan de describir circulaciones próximas a las existentes en un reactor de mezcla perfecta ideal. Por una parte el área bajo la curva $E(\theta)$ resultó la unidad, lo que descarta la existencia de cortocircuito en el reactor, pero el valor de $\bar{\theta}$ obtenido, ligeramente superior a la unidad, imposibilita la existencia de zona muerta en el reactor. La combinación de ambas desviaciones también fue tomada en cuenta, pero los valores obtenidos de caudal cortocircuitado ($Q > 3$ mL/min) y volumen de mezcla en el reactor ($V > 160$ mL) carecieron de sentido.

En consecuencia la modificación realizada en el reactor para permitir la operación en continuo de la fase líquida, no originó desviación en la circulación del fluido respecto de la hipótesis de reactor tanque de mezcla perfecta ideal.

5.2. ENSAYOS DE REACCIÓN EN OPERACIÓN EN CONTINUO

Una vez evaluadas las condiciones fluidodinámicas del reactor se procedió a su utilización para llevar a cabo reacciones de hidrodecloración de 4-clorofenol empleando las condiciones de reacción óptimas establecidas en el Capítulo III (T : 20 - 40 °C, $Q(H_2)$: 50 mLN/min, ω : 600 rpm, $C(4\text{-cp}_0)$: 100 mg/L), a excepción de la concentración del catalizador, limitada por el volumen máximo del reactor en esta configuración (160 mL) y al mantenerse constante la masa de catalizador (0,5 g), y la presión de trabajo. Esta configuración del reactor permite operar a presión atmosférica, por lo que se estudió la influencia de esta variable en la reacción de hidrodecloración. Estos ensayos se llevaron a cabo a 30 °C utilizando el catalizador de Pd/Al₂O₃. Los resultados obtenidos (Tabla 5.1) indican que esta reacción es poco sensible a cambios de presión en el intervalo comprendido entre 1 y 2 bar, a pesar de que la concentración de equilibrio de hidrógeno en el medio de reacción se duplica, de acuerdo a la ley de Henry.

Tabla 5.1. Concentración de los compuestos de reacción en función de la presión.

Condiciones de operación: T : 30 °C, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, $Q(H_2)$: 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w : 3,1 g/L.

Presión (bar)	4-clorofenol (mM)	Fenol (mM)	Ciclohexanona (mM)
1	0,10	0,42	0,22
2	0,11	0,39	0,24

En resumen, el sistema se comporta de manera similar operando a 1 ó 2 bar, por lo que trabajar a una u otra presión no impide comparar los resultados obtenidos, mientras que la variación de la concentración de catalizador en el medio

de reacción será una variable a tener en cuenta de cara a establecer similitudes entre los parámetros cinéticos obtenidos operando el sistema en modo semicontinuo y continuo.

5.2.1. Ensayos de estabilidad

La estabilidad de los catalizadores comerciales de Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pd/CA y Rh/CA comercializados por Engelhard se evaluó mediante ensayos de reacción empleando las siguientes condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, ω : 600 rpm, Q(H₂): 50 mLN/min, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, w: 3,1 g/L. En los ensayos se analizó la actividad con el tiempo de uso del catalizador (*tos*) en función tanto de la concentración del reactivo (4-clorofenol), como de los productos de reacción identificados (fenol, ciclohexanona y ciclohexanol).

5.2.1.1. Estabilidad de los catalizadores de Pd y Rh soportados sobre Al₂O₃

En las Figura 5.4 y 5.5 se recogen la evolución de los compuestos de reacción con el tiempo de uso del catalizador de Pd/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃, respectivamente. En el caso del catalizador de Pd/Al₂O₃ la concentración de 4-clorofenol no varió durante el tiempo de uso del catalizador, una vez alcanzado el estado estacionario, obteniéndose conversiones superiores al 85 %. Las concentraciones de los productos de reacción, fenol y ciclohexanona, prácticamente permanecieron constantes con el tiempo de operación. Sin embargo, el catalizador de Rh/Al₂O₃ experimentó una pérdida de actividad con el tiempo de uso. Durante las primeras horas de reacción la conversión de 4-clorofenol fue total, pero a lo largo del experimento la concentración de 4-clorofenol en el medio de reacción fue aumentando, lo que originó que tras 100 h de reacción, la conversión de este reactivo fuera cercana al 85 %. Esta ligera desactivación también puede observarse en la evolución de la concentración de los productos de reacción, que se ve

modificada durante el ensayo, siendo más evidente en el caso de ciclohexanol, compuesto más hidrogenado, cuya concentración disminuye de manera prácticamente lineal desde los primeros momentos de la reacción.

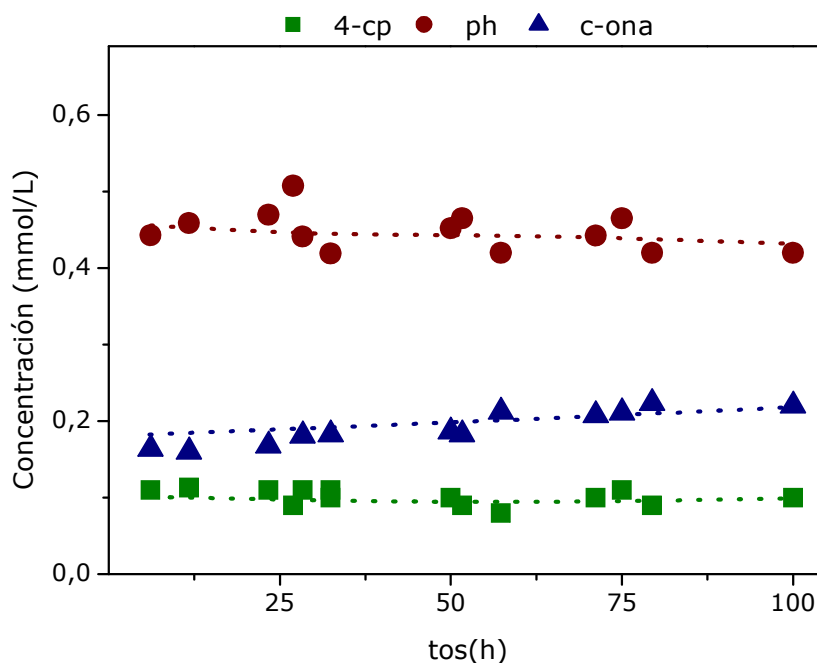


Figura 5.4. Evolución de los compuestos de reacción con el catalizador de Pd/Al₂O₃.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

A pesar de que la conversión final alcanzada por ambos catalizadores es similar, el catalizador de Pd/Al₂O₃ mostró gran estabilidad con el tiempo de uso, algo que no se observó con el catalizador de Rh/Al₂O₃. En cuanto a la selectividad a los productos de reacción, puede concluirse que mientras el catalizador de Pd es más selectivo a fenol ($S_{ph} > 50 \%$), el catalizador de Rh mostró una importante selectividad a ciclohexanona ($S_{c-ona} > 50 \%$) (Figura 5.6). Cabe destacar la aparición de ciclohexanol como producto de reacción cuando la reacción de hidrodechloración tuvo lugar con el catalizador de Rh/Al₂O₃, lo que indica una mayor extensión de la reacción cuando se emplea Rh como fase activa.

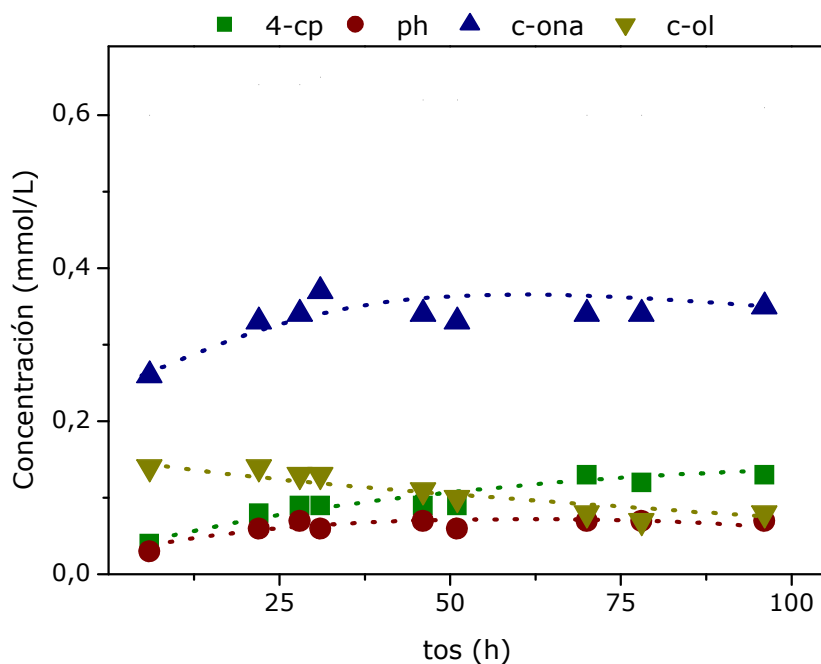


Figura 5.5. Evolución de los compuestos de reacción con el catalizador de Rh/Al₂O₃.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

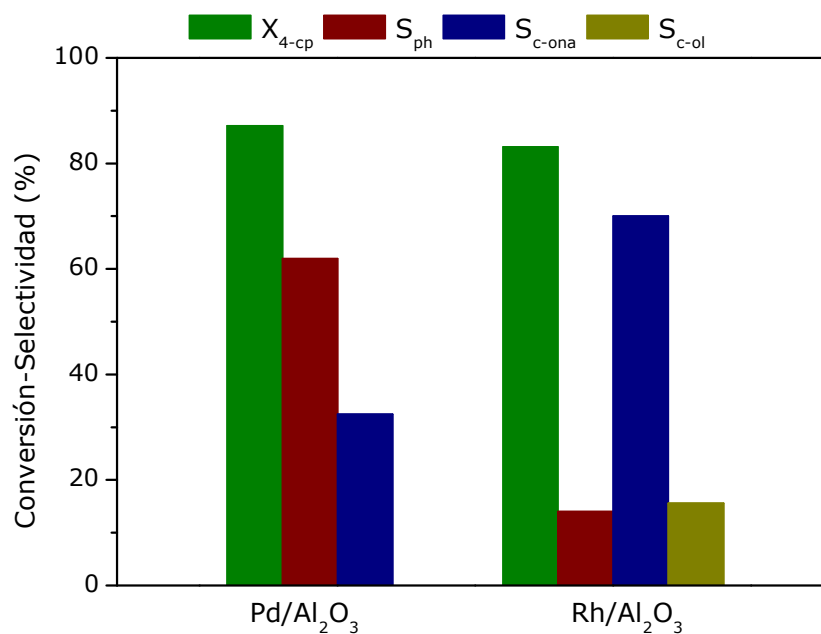


Figura 5.6. Conversión de 4-clorofenol y selectividad a los productos de reacción con los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y de Rh/Al₂O₃ a las 100 h de reacción.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

Los catalizadores antes y después de ser usados en reacción fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, con el fin de establecer si alguna de sus propiedades físico-químicas podría relacionarse con la diferencia de actividad mostrada.

En las Figura 5.7 y 5.8 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los catalizadores de Pd/Al_2O_3 y Rh/Al_2O_3 , respectivamente. Las isotermas se aproximan al tipo IV de la clasificación BDDT (Brunauer, Deming, Deming y Teller; Brunauer et al., 1940), propia de sólidos macro y mesoporosos, en los que el bucle de histéresis está asociado a la condensación capilar que ocurre en los mesoporos. Las isotermas mantienen la misma forma en los catalizadores frescos y usados, no existiendo diferencias en cuanto al valor de área BET y volumen de mesoporos (Tabla 5.2), por lo que puede concluirse que no se producen cambios sustanciales en la estructura porosa tras el uso de estos catalizadores en reacción. Los valores de área superficial que presentan ambos catalizadores, corroboran que el soporte catalítico es $\gamma-Al_2O_3$, caracterizado por valores de área BET próximos a $100\text{ m}^2/\text{g}$ (Heck y Farrauto, 1995).

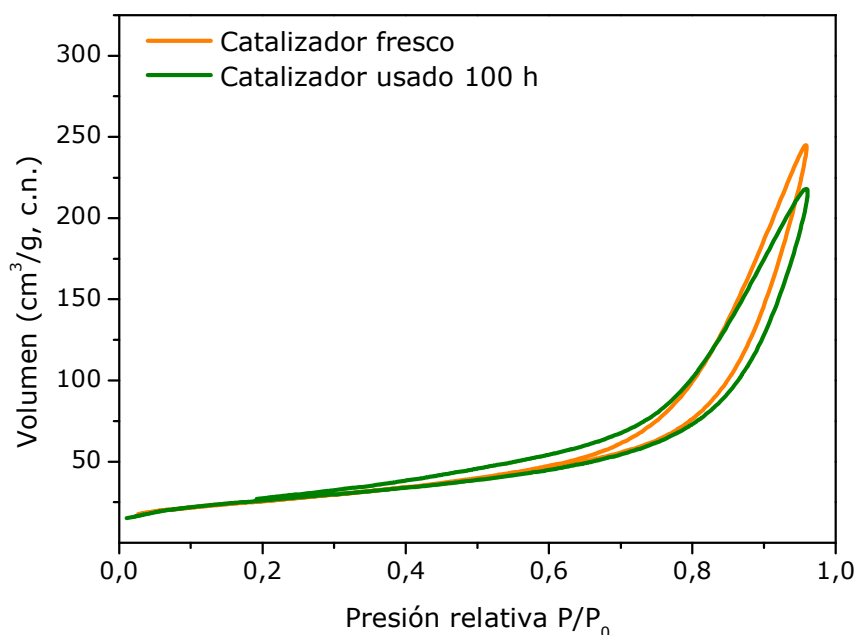


Figura 5.7. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del catalizador de Pd/Al_2O_3 .

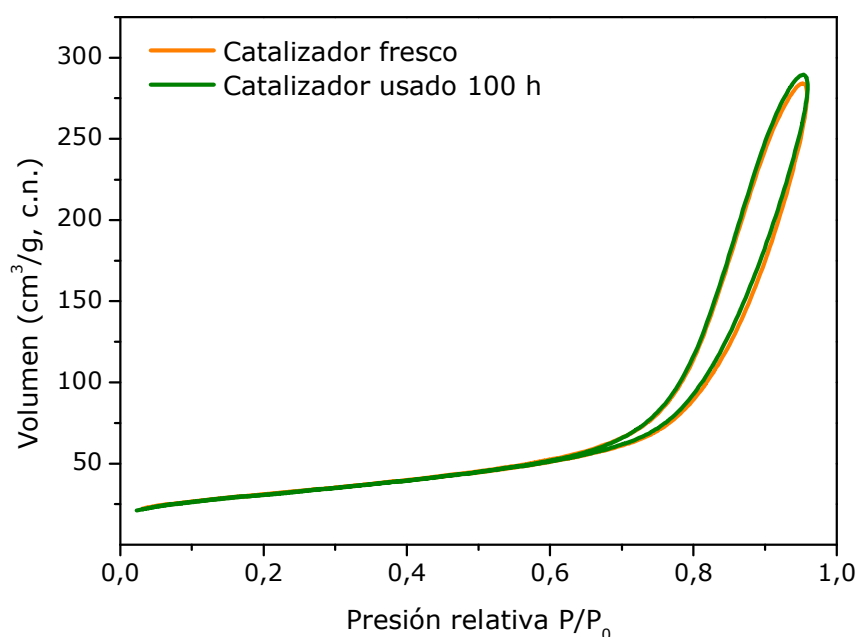


Figura 5.8. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del catalizador de Rh/Al_2O_3 .

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los catalizadores de Pd/Al_2O_3 y Rh/Al_2O_3 frescos y usados 100 horas.

Catalizador	Muestra	Área BET (m^2/g)	Área Externa (m^2/g)	Volumen mesoporos (cm^3/g)
Pd/Al_2O_3	Fresca	92	92	0,052
	Usada	90	90	0,051
Rh/Al_2O_3	Fresca	110	110	0,054
	Usada	109	109	0,057

En la Tabla 5.3 se recoge el contenido en Pd y Rh de los catalizadores determinado mediante TXRF y XPS. En los catalizadores frescos, el contenido total del metal es próximo al 0,5 % w/w, valor proporcionado por el suministrador, mientras que el uso de estos catalizadores en reacción conllevó un descenso poco significativo del contenido de fase activa. La disminución de la actividad con el tiempo de uso exhibida por el catalizador de Rh, no puede ser atribuida a este

hecho, ya que la lixiviación de fase activa es del mismo orden para ambos catalizadores. La lixiviación de parte de la fase metálica del catalizador es habitual en estos sistemas. Yuan y Keane (2004-b) detectaron la lixiviación del 11 % de fase activa en el catalizador de Pd/Al₂O₃ usado en la reacción de hidrodecloración de 2,4-diclorofenol, hecho que no resultó muy significativo en el desarrollo de la reacción.

Respecto a la concentración de estos metales en la superficie del sólido, determinada mediante XPS, ésta es superior a la que representa cada metal en el total del sólido en los dos casos estudiados. La existencia de una concentración importante de la fase activa en superficie, siempre que no sea tan elevada como para indicar aglomeración de las partículas metálicas, puede favorecer la reacción de hidrodecloración al estar la fase activa más accesible a los reactivos. El uso de los catalizadores en reacción originó un aumento de la concentración de metal hasta valores cercanos al 1,5 % w/w, que puede ser debido a la movilización de la fase activa durante la reacción, por lo que la desactivación observada en el catalizador de Rh no puede ser explicada mediante estas determinaciones.

Tabla 5.3. Contenido en fase activa de los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃.

Catalizador	Muestra	Metal _{bulk} (% w/w)	Metal _{superficie} (% w/w)	M ⁰	M ⁿ⁺
Pd/Al₂O₃	Fresca	0,56	0,95	50	50
	Usada	0,50	1,49	62	38
Rh/Al₂O₃	Fresca	0,51	0,92	36	64
	Usada	0,45	1,43	58	42

A partir de la deconvolución de los dobletes obtenidos en los espectros del catalizador de Pd (Tabla 5.3, Figura I.1 y I.2 del Anexo I), fresco y usado, se determinaron las proporciones de fase metálica y fase electrodeficiente del Pd en la superficie del catalizador. Ambas fases fueron detectadas con independencia de que

los catalizadores se suministrasen reducidos. Se observó un aumento de la especie Pd^0 tras el uso del catalizador en reacción, como consecuencia de que la reacción de hidrodecloración se realiza en atmósfera de hidrógeno, lo que facilita la reducción de la fase activa. La variación de las proporciones de las diferentes especies entre el catalizador fresco y usado no parecen afectar a la estabilidad del mismo. En la mayoría de los estudios de hidrodecloración en fase líquida con catalizadores de Pd se ha encontrado que los que contienen ambas especies, Pd^0 y Pd^{n+} , son activos y selectivos a los compuestos organoclorados (Ardila y Montes de Correa, 2007). Gómez-Sainero et al. (2002) relacionaron la existencia de especies de Pd^0 y Pd^{n+} con la actividad exhibida por los catalizadores de Pd/CA en la hidrodecloración en fase líquida de tetracloruro de carbono, detectando un máximo de actividad cuando la relación $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{n+}$ fue próxima a 1.

De la misma manera, en el estudio de los espectros del catalizador de Rh (Figura I.3 y I.4 del Anexo I) se detectó un aumento considerable de la especie reducida (Rh^0). La baja proporción de esta especie en el catalizador fresco puede estar relacionada con la temperatura de reducción del catalizador de Rh/ Al_2O_3 , superior a la encontrada para el catalizador de Pd/ Al_2O_3 , como muestran los ensayos de TPR realizados a ambas muestras (Figura II.1 y II.5 del Anexo II).

La observación de los catalizadores de Pd/ Al_2O_3 y Rh/ Al_2O_3 por microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM) proporcionó información sobre la distribución de la fase activa en cada uno de los catalizadores. Las Figuras 5.9 y 5.10, muestran las micrográficas de los catalizadores frescos. Como puede apreciarse la distribución de las partículas de metal es homogénea y en ningún caso se observa aglomeración de las mismas.

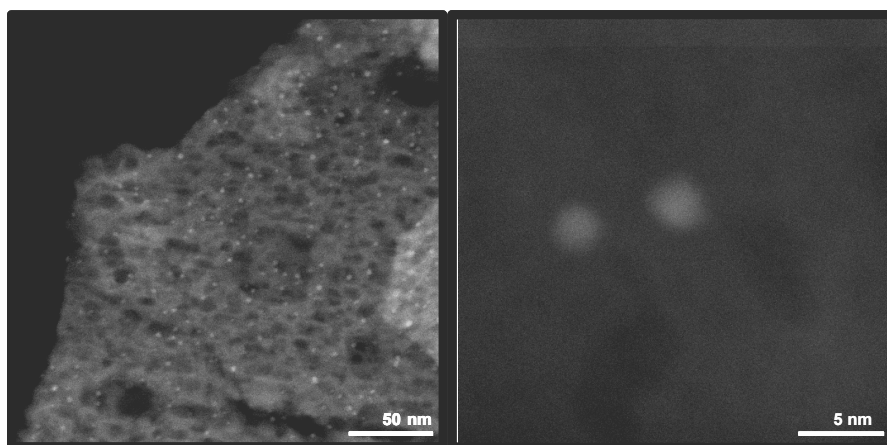


Figura 5.9. Micrografías obtenidas por STEM del catalizador de Pd/Al₂O₃ fresco.

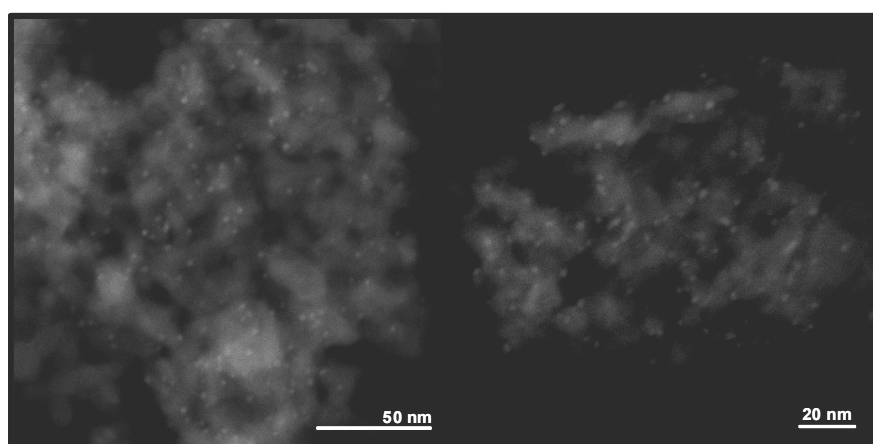


Figura 5.10. Micrografías obtenidas por STEM del catalizador de Rh/Al₂O₃ fresco.

La Figura 5.11 representa la distribución de tamaños de las partículas de Pd y Rh presentes en los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃ determinada a partir de las micrografías, tal y como se recoge en el Capítulo II de esta Memoria.

El 100 % de las partículas de Pd tienen un diámetro inferior a 5 nm, resultando una distribución homogénea de las partículas sobre el soporte. Este intervalo tan estrecho de diámetros de partícula en catalizadores de Pd/Al₂O₃ ha sido previamente observado por Yuan y Keane (2004-b). A partir de esta

distribución de tamaños de partícula se calculó el tamaño medio de partícula de Pd a partir de la ecuación 2.1, alcanzando un valor de 3,3 nm.

De la misma manera, en el catalizador de Rh también se detectó una distribución homogénea de tamaños de partícula de metal. De nuevo, la gran mayoría de las partículas se sitúan en el intervalo de diámetro de partícula situado entre 2 y 4 nm, alcanzando el tamaño medio de las partículas de Rh el valor de 2,9 nm.

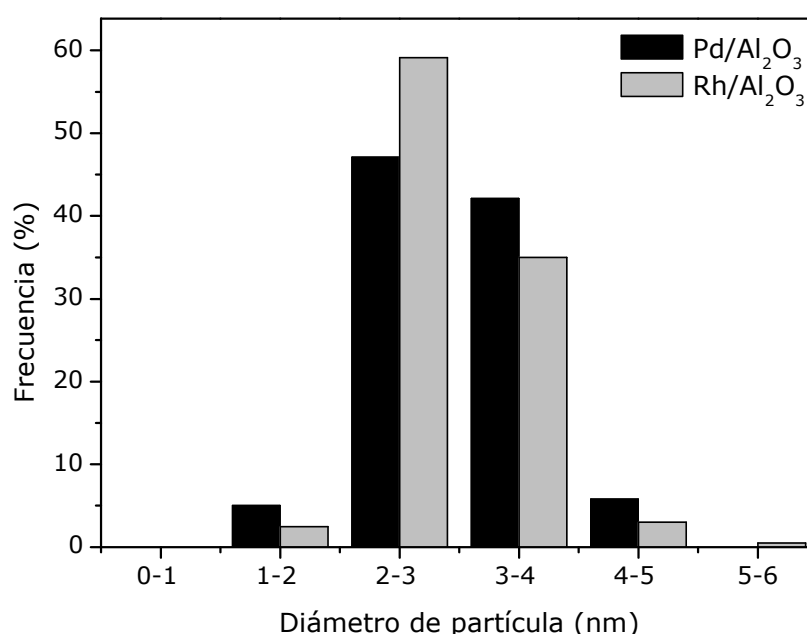


Figura 5.11. Distribución del tamaño de las partículas de Pd y Rh en los catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃.

La dispersión metálica se determinó a partir del tamaño medio de partícula obtenido mediante microscopía utilizando la ecuación 2.2. Los valores de dispersión obtenidos, 34 y 35 %, para el catalizador de Pd/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃, respectivamente, indican que ambos sólidos muestran una misma dispersión metálica, hecho que puede estar relacionado con el modo de preparación de estos catalizadores comerciales.

A la vista de los resultados de caracterización obtenidos, se puede concluir que las diferencias de actividad observadas entre estos catalizadores se deben principalmente al comportamiento de la fase activa, influyendo en menor medida los aspectos estructurales o texturales de estos sólidos.

Es bien sabido que metales nobles como el Rh, el Pt ó el Pd son capaces de catalizar la hidrogenólisis del enlace carbono-halógeno, resultando entre ellos el Pd como el más selectivo para la retirada de todos los átomos de cloro presentes en una molécula (Schreier y Reinhard, 1995, Wiersma et al., 1998). En el caso de estudio, las diferencias encontradas en cuanto a la distribución de los productos de reacción en función de la fase activa del catalizador, parecen sugerir que el Pd favorece la ruptura del enlace C-Cl, mientras que el Rh promueve tanto la ruptura de ese enlace como la mayor hidrogenación del anillo aromático, produciéndose una mayor extensión del proceso. Este hecho ha sido constatado en la literatura, donde se afirma que los catalizadores de Rh son específicamente efectivos para la hidrogenación del anillo aromático a temperatura y presión ambiente, independientemente del grupo sustituyente que tenga la molécula (Gilman y Cohn, 1957). Coq et al. (1986), en el estudio de la hidrogenación de clorobenceno en fase gas con catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃, observaron diferencias tanto en la actividad catalítica como en la selectividad a los productos de reacción que en este caso fueron benceno, clorociclohexano y ciclohexano. El catalizador de Pd/Al₂O₃ presentó una reactividad 100 veces superior a la mostrada por el catalizador de Rh/Al₂O₃, pero mientras que la selectividad a clorociclohexano mostrada por el primero no alcanzó el 0,1 %, con el catalizador de Rh este valor ascendió hasta el 7 %, lo que corrobora la tendencia de este metal por actuar sobre la hidrogenación del anillo aromático antes de que la total decloración se produzca. Por su parte, Wiersma et al. (1998) estudiaron la reacción de hidrodecloración de CFCs en fase gas (177 – 267 °C, 4 bar) con catalizadores de Pd y Rh soportados en carbón activo. El uso de ambos catalizadores en reacción no produjo resultados muy

diferentes en cuanto a la conversión del compuesto de partida (CCl_2F_2), sin embargo estas diferencias llegaron a ser significativas si se comparan los resultados de selectividad a los productos de reacción. Cuando el catalizador de Pd/CA fue utilizado en la reacción se obtuvo una alta selectividad ($S > 80 - 85 \%$) a CH_2F_2 y, sin embargo, una baja concentración de CHClF_2 en el medio, mientras que en el caso de utilizar el catalizador de Rh/CA se obtuvieron las mismas concentraciones de CH_2F_2 que de CHClF_2 .

5.2.1.2. Estabilidad de los catalizadores de Pd y Rh soportados sobre carbón activo

Una vez determinadas las fases metálicas más activas para la reacción de hidrodecloración, de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos con los catalizadores soportados sobre alúmina, se procedió a evaluar el efecto del soporte, empleando catalizadores de Pd y Rh sobre carbón activo. Este material es muy utilizado como soporte en reacciones de hidrodecloración ya que tanto sus propiedades texturales como su química superficial pueden contribuir a favorecer la actividad de los catalizadores (Gil et al., 1997, Radovic et al., 1997, Rodríguez-Reinoso, 1998).

En la Figura 5.12 y 5.13 se recoge la evolución de las concentraciones de los compuestos que forman parte del efluente de la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol con los catalizadores de Pd/CA y Rh/CA, respectivamente en un ensayo de larga duración (100 h). La actividad de ambos catalizadores permanece constante durante la reacción, a pesar de ser necesarias 25 h de reacción para obtener un dato de concentración en el que se cumpliera el balance de carbono, es decir, en el que el fenómeno de adsorción no interfiera en los resultados alcanzados en la reacción. En estos primeros momentos, los cambios en la actividad no se analizaron dado que no se había alcanzado un estado estacionario en el que se pudieran aislar fenómenos. Como consecuencia, durante esta fase inicial de la

reacción, la posible pérdida de actividad de estos catalizadores no pudo ser analizada.

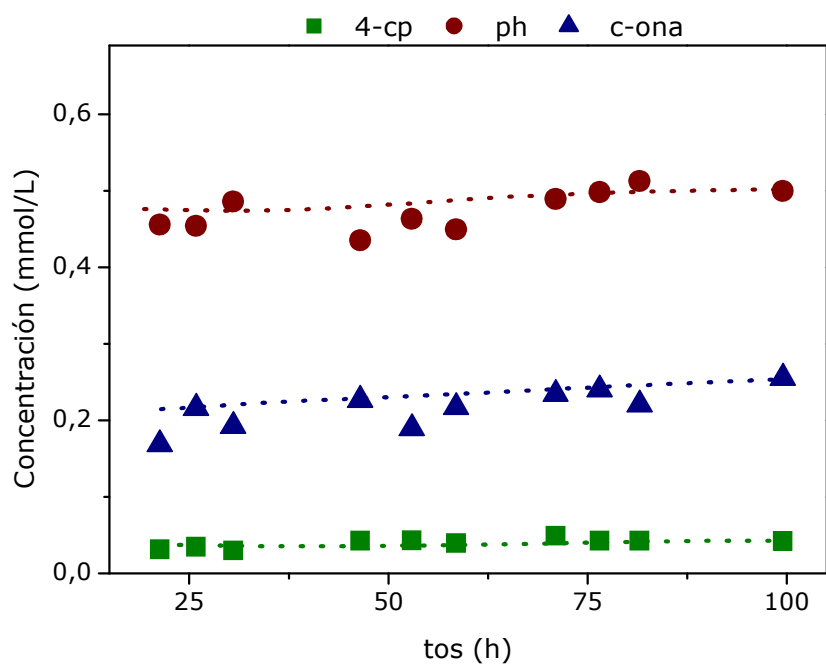


Figura 5.12. Evolución de los compuestos de reacción con el catalizador de Pd/CA.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

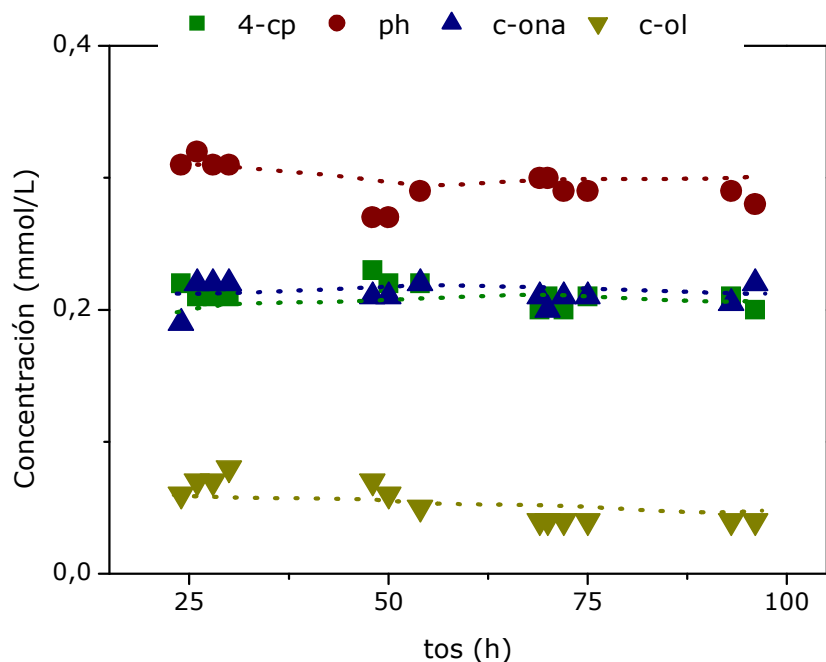


Figura 5.13. Evolución de los compuestos de reacción con el catalizador de Rh/CA.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

Una vez alcanzado el estado estacionario se observó que la conversión lograda con el catalizador de Pd/CA fue bastante superior a la obtenida con el catalizador de Rh/CA (Figura 5.14). La mayor actividad del Pd, en las reacciones de decloración, frente a la mostrada por otros metales nobles, ha sido ampliamente comentada en la bibliografía. Sin embargo, en el estudio realizado con catalizadores de Pd/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃ no se pudo apreciar esa tendencia.

En relación al tipo de soporte usado, éste no parece afectar de manera significativa a la distribución de los productos de reacción. Los catalizadores de Pd y Rh soportados sobre carbón activo mostraron una importante selectividad a fenol, aspecto ya comentado cuando se empleó el catalizador de Pd/Al₂O₃.

Las diferencias de comportamiento observadas entre los dos metales nobles pueden corroborarse con los resultados obtenidos en estos ensayos. En el efluente de reacción obtenido con el catalizador de Rh/CA, se detectó ciclohexanol, producto con mayor grado de hidrogenación, a pesar de que la conversión de 4-clorofenol no superó el 75 %, por lo que parece confirmarse que esta fase activa promueve tanto la reacción de hidrogenolisis del enlace C-Cl como la hidrogenación del anillo aromático, tal y como se adelantó en la descripción del ensayo realizado utilizando Rh/Al₂O₃ como catalizador.

Se realizaron ensayos de caracterización tanto de los catalizadores frescos como de los usados en reacción. De acuerdo a la estabilidad mostrada por ambos catalizadores, las posibles modificaciones que se observan en los catalizadores, por su uso en reacción, no contribuyen a la desactivación de los mismos.

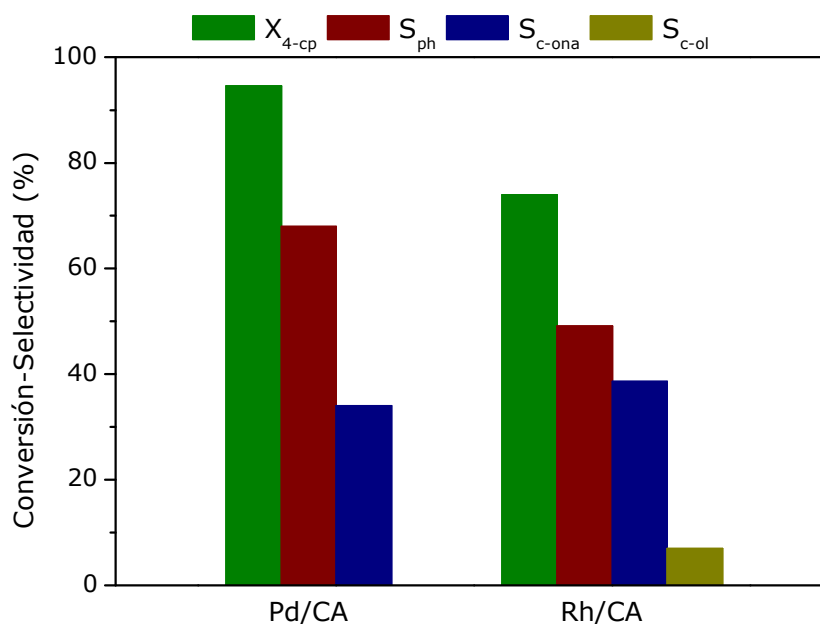


Figura 5.14. Conversión de 4-clorofenol y selectividad a los productos de reacción con los catalizadores de Pd/CA y de Rh/CA.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

En las Figuras 5.15 y 5.16 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los catalizadores de Pd/CA y Rh/CA, respectivamente. Las isotermas se aproximan al tipo I de la clasificación BDDT, indicando que la naturaleza de los carbones es esencialmente microporosa. La alta pendiente inicial de la isoterma describe un importante desarrollo de microporosidad. Por otra parte, la pendiente de la rama, cuasi-horizontal, de la isoterma, así como la presencia de histéresis (H4), indican un desarrollo apreciable de porosidad. El volumen de N₂ adsorbido a distintas presiones relativas de los catalizadores usados, resultó muy inferior al de los catalizadores frescos, lo que revela la existencia de cambios sustanciales en la estructura porosa.

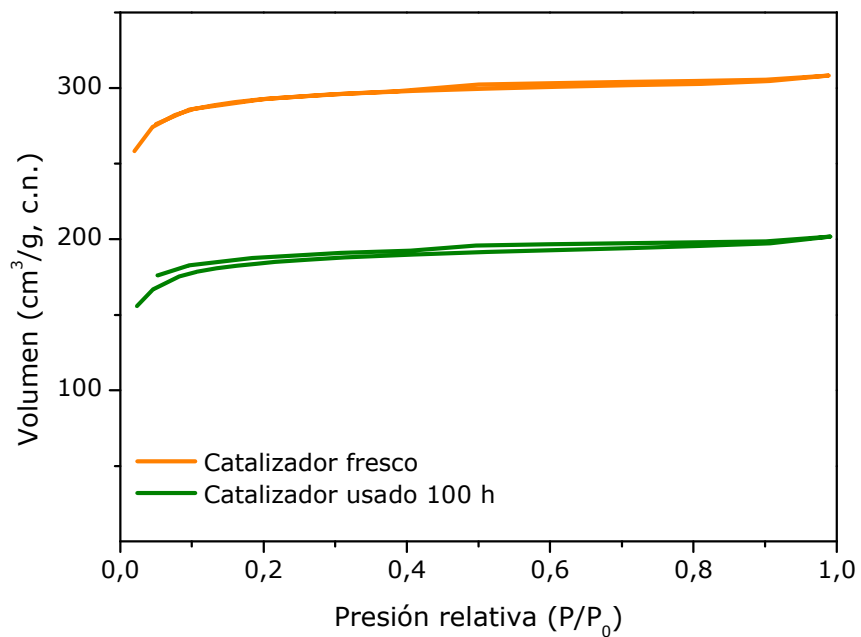


Figura 5.15. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del catalizador de Pd/CA.

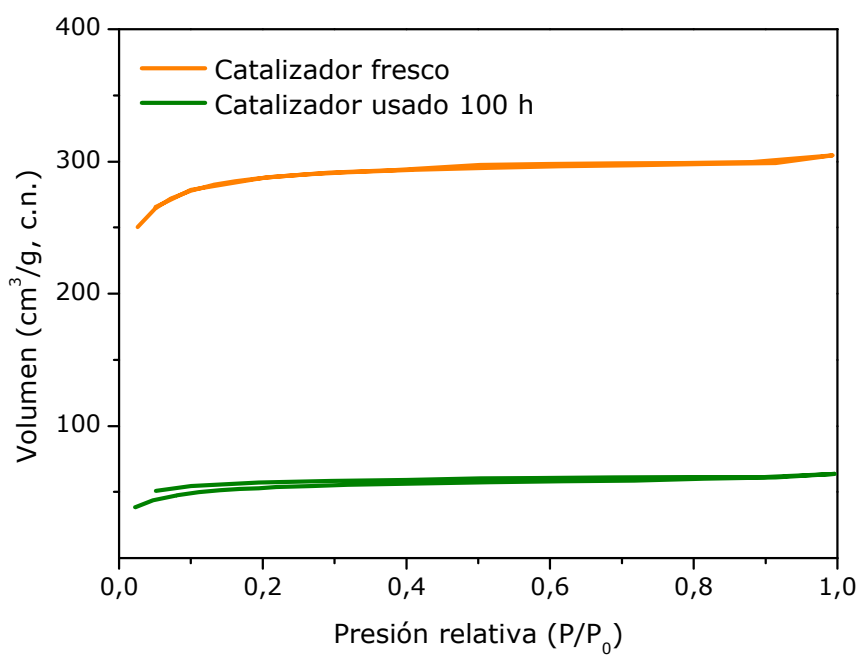


Figura 5.16. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del catalizador de Rh/CA.

Los valores de superficie específica, área externa y volumen de poros se recogen en la Tabla 5.4. El uso de los catalizadores en reacción provocó un

importante descenso del área BET atribuido principalmente al bloqueo de parte de la estructura microporosa como consecuencia de la deposición de compuestos carbonosos en el sólido durante la reacción, lo cual queda reflejado en las diferencias en volumen de microporos entre los catalizadores frescos y usados. Para verificar este hecho, se realizaron ensayos equivalentes a los de reacción alimentando un caudal de agua en vez de la disolución acuosa de 4-clorofenol. El análisis de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los catalizadores empleados después de 100 h de ensayo, mostraron una disminución del 8 y 4 % en el área BET y en el volumen de microporos de los sólidos, respectivamente, lo que indica que el taponamiento de la estructura microporosa no tiene lugar por contacto del catalizador con la disolución acuosa.

Tabla 5.4. Propiedades texturales de los catalizadores de Pd/CA y Rh/CA frescos y usados 100 horas.

Catalizador	Muestra	Área BET (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)	Volumen microporos (cm ³ /g)	Volumen mesoporos (cm ³ /g)
Pd/CA	Fresca	1011	17	0,464	0,008
	Usada	605	12	0,295	0,009
Rh/CA	Fresca	1120	13	0,451	0,007
	Usada	574	7	0,261	0,006

La Tabla 5.5 recoge los resultados obtenidos a partir del análisis elemental de los catalizadores comerciales. Ambos presentan, en su estado original, un alto contenido en hidrógeno, que puede ser consecuencia del proceso de reducción al que han sido sometidos previamente a su comercialización, y un bajo contenido en azufre, derivado de la procedencia del carbón activo. El uso de los catalizadores en reacción conllevó un aumento significativo de la proporción de carbono presente en los sólidos. Este hecho puede ser atribuido a la deposición de especies carbonosas sobre el catalizador o a la adsorción de compuestos orgánicos presentes en la

reacción en el sólido, lo que podría relacionarse con el bloqueo de una parte importante de la estructura microporosa.

Tabla 5.5. Análisis elemental de los catalizadores de Pd/CA y Rh/CA frescos y usados 100 horas.

Catalizador	Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Resto(%) [*]
Pd/CA	Fresca	79,5	2,13	0,19	0,01	17,7
	Usada	88,5	1,48	0,26	0,04	9,22
Rh/CA	Fresca	83,4	1,60	0,18	0,04	14,3
	Usada	88,4	1,40	0,25	0,01	9,44

^{*} Calculado como $100 - (C+H+N+S+M)$

En la Figuras 5.17 y 5.18 se muestran las curvas TPD, a partir de las cuales se cuantificó la cantidad de CO y CO₂ desprendido. Se detectó un importante descenso de estas cantidades en los catalizadores utilizados en reacción (Tabla 5.6), lo que sugiere la inestabilidad de ciertos grupos oxigenados a las condiciones de reacción. Esta pérdida de grupos oxigenados es más evidente en el caso de grupos que se desorben como CO a alta temperatura, como son los fenoles, las quinonas y los grupos carbonilos (Figuereido et al., 1999), los cuales no parecen tener una especial relevancia en la actividad catalítica (Calvo et al., 2006).

Tabla 5.6. Cantidades de CO y CO₂ desorbidas durante los análisis por TPD de los catalizadores de Pd/CA y Rh/CA frescos y usados 100 horas.

Catalizador	Muestra	CO ₂ (μmol/g)	CO (μmol/g)
Pd/CA	Fresca	413	1713
	Usada	373	1032
Rh/CA	Fresca	259	1393
	Usada	110	1251

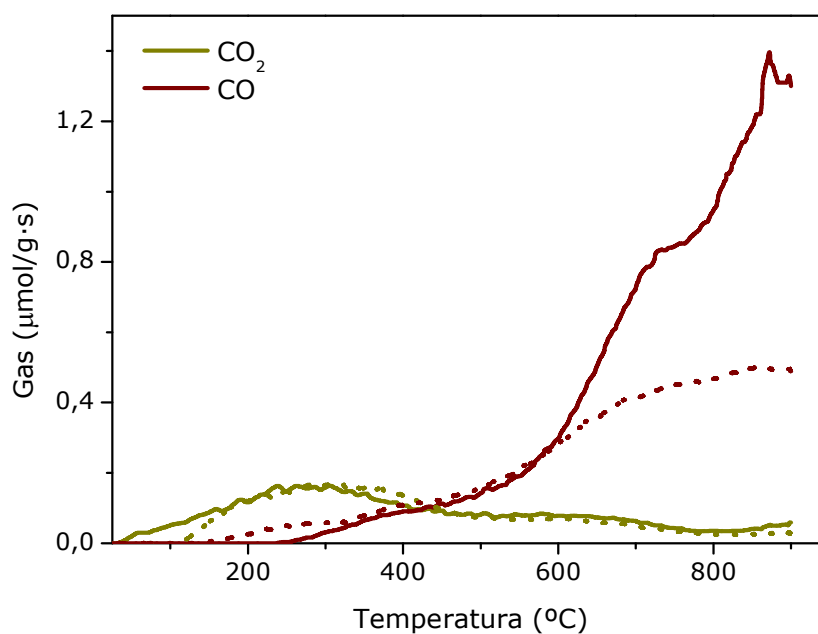


Figura 5.17. Curva TPD correspondiente a la desorción de CO y CO₂ del catalizador de Pd/CA fresco (línea continua) y usado (línea discontinua).

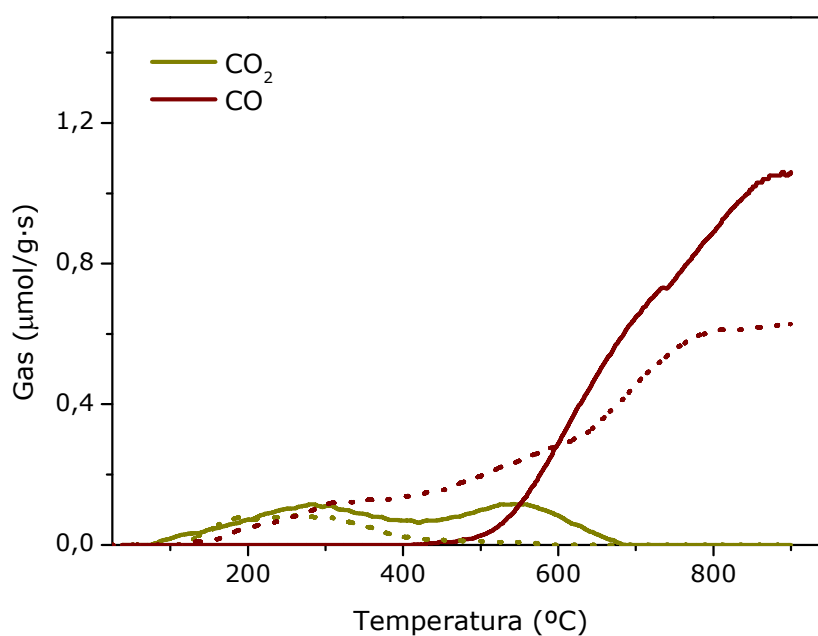


Figura 5.18. Curva TPD correspondiente a la desorción de CO y CO₂ del catalizador de Rh/CA fresco (línea continua) y usado (línea discontinua).

La Tabla 5.7 presenta los resultados del contenido de fase metálica de los catalizadores obtenidos mediante ICP-MS y XPS. El contenido de metal de los catalizadores comerciales es próximo al 0,5 % w/w, observándose un ligero descenso del contenido en fase activa una vez utilizado el catalizador en reacción. En esta ocasión el descenso es más acusado para el catalizador de Pd, lo que no justifica su mayor actividad. La concentración de la fase metálica en superficie es el triple de la concentración total en el sólido y además se incrementa ligeramente con el uso del catalizador en reacción, por lo que una proporción importante de ambos metales se encuentra fácilmente accesible para que la reacción de hidrodecloración tenga lugar. De igual manera que ocurre en los catalizadores soportados en alúmina, el catalizador fresco de Rh/CA presentó un mayor porcentaje de fase oxidada, como consecuencia de la mayor temperatura de reducción de este metal respecto del Pd (Figuras II.2 y II.6 del Anexo II). Las condiciones de reacción provocaron una mayor reducción de la fase activa, después del uso del catalizador en reacción, y un ligero aumento del porcentaje de metal en superficie. Esta variación podría estar relacionada con la pérdida o descomposición de grupos superficiales durante la reacción, lo que favorece la migración de las partículas en la superficie (Dantas Ramos et al., 2004).

Tabla 5.7. Contenido en fase activa de los catalizadores de Pd/CA y Rh/CA.

Catalizador	Muestra	Metal_{bulk} (% w/w)	Metal_{superficie} (% w/w)	M⁰	Mⁿ⁺
Pd/CA	Fresca	0,51	1,37	43	57
	Usada	0,42	1,96	64	36
Rh/CA	Fresca	0,49	1,56	34	68
	Usada	0,47	1,70	54	46

La observación de los catalizadores por TEM proporcionó información sobre el tamaño de partícula y la dispersión de la fase activa. La Figura 5.19 muestra imágenes de la distribución de la fase activa sobre el carbón activo para el

catalizador de Pd/CA. En este caso, se distinguen partículas individualizadas de Pd, lo que permitió calcular la distribución de tamaños de partícula de Pd presente en el catalizador y obtener una idea de la dispersión metálica (Figura 5.20). Este catalizador muestra una proporción mayoritaria de partículas de diámetro comprendidos entre 1 y 6 nm, aunque se encontraron partículas con un diámetro de 14 nm. El intervalo (entre 1 y 14 nm) es más amplio que el detectado para el catalizador de Pd/Al₂O₃, pero concuerda con los previamente obtenidos en la literatura (2 – 20 nm) para este catalizador (Yuan y Keane, 2004-b). De acuerdo a esta distribución de tamaño de partícula, se determinó el diámetro medio de las partículas de Pd, utilizando la ecuación 2.1, obteniendo un valor de 6,2 nm. A partir de este valor, se calculó la dispersión metálica mediante la ecuación 2.2, que alcanzó el 18 %, valor bastante inferior a la que presenta el catalizador de Pd/Al₂O₃.

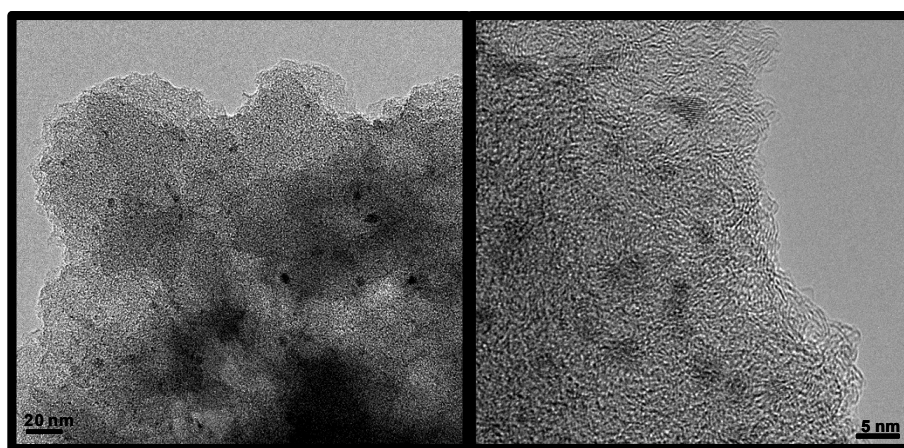


Figura 5.19. Micrografías obtenidas por TEM del catalizador de Pd/CA fresco.

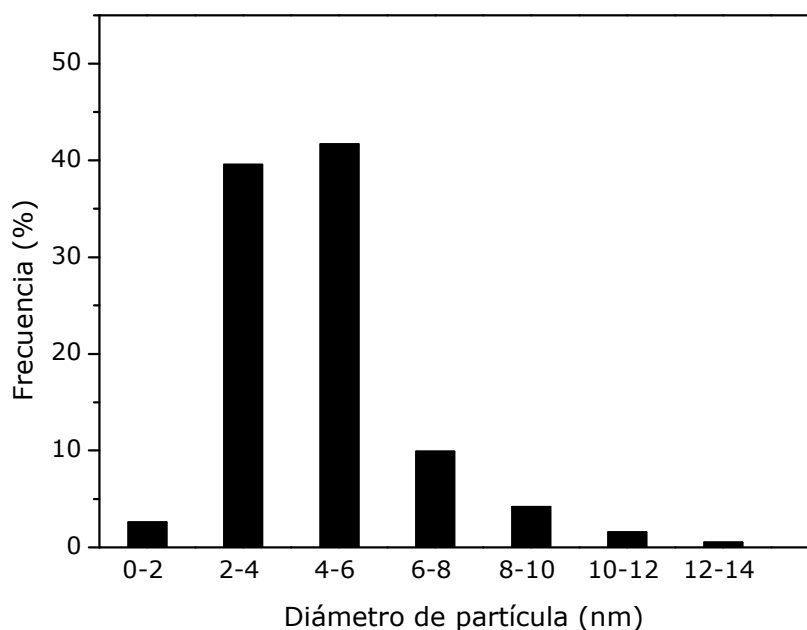


Figura 5.20. Distribución del tamaño de las partículas de Pd en el catalizador de Pd/CA.

Por otra parte, las micrografías obtenidas para el catalizador de Rh (Figura 5.21) no permitieron calcular estos parámetros como consecuencia del alto grado de aglomeración existente entre las partículas metálicas que forman parte del catalizador. Este hecho parece ser indicativo de la baja actividad mostrada por este catalizador, que se desvía de la tendencia esperada. Numerosos trabajos han establecido una relación directa entre la actividad y la dispersión metálica (Coq et al., 1986, Gómez-Quero et al., 2008), resultando ser el Rh mucho mas sensible a estos efectos que otros metales nobles como el Pd (Coq y Figueras, 1987, Kainulainen et al., 1999). La aglomeración de las partículas de Rh en catalizadores soportados en carbón activo ha sido anteriormente analizada por Halttunen et al. (2001). La naturaleza del carbón resultó ser determinante en la dispersión de la fase activa. En los catalizadores constituidos por carbones activos microporosos, los porcentajes de dispersión metálica fueron inferiores a los obtenidos cuando el soporte carbonoso presentó una estructura principalmente mesoporosa. Además, el contenido en grupos superficiales oxigenados también influye en la dispersión metálica, pues favorece la existencia de lugares de anclaje de la fase activa en el

soporte. En este caso no sólo tiene relevancia la cantidad de grupos oxigenados en superficie presentes en el carbón original sino el tipo y la estabilidad de los mismos durante la reacción química, detectándose una mayor dispersión en los catalizadores de Rh/CA con una mayor cantidad de grupos oxigenados estables.

En el caso del catalizador de Rh/CA utilizado en este estudio, ambas variables, microporosidad del carbón e inestabilidad de los grupos oxigenados presentes en la superficie del sólido, principalmente los que se desorben como CO₂, facilitan la aglomeración de la fase activa que muestran las micrografías (Figura 5.21).

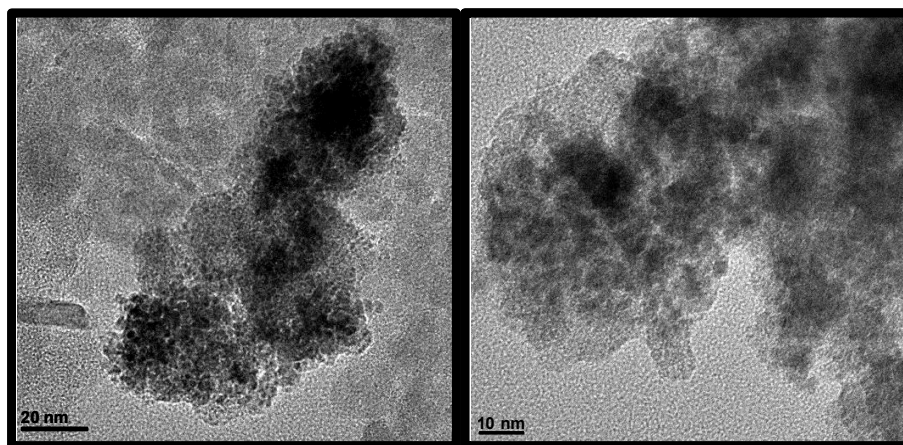


Figura 5.21. Micrografías obtenidas por TEM del catalizador de Rh/CA fresco.

5.2.1.3. Ecotoxicidad de los efluentes de reacción

Se realizaron ensayos de ecotoxicidad de los efluentes resultantes de los ensayos de actividad, tras 100 h de reacción, tras emplear los catalizadores de Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pd/CA y Rh/CA. Esta determinación, cuyo límite legal en vertidos a la red integral de saneamiento de la Comunidad de Madrid está establecido en 25 UT/m³ (Ley 10/93 CM), permite analizar la eficacia, en términos

de reducción de ecotoxicidad, del tratamiento de hidrodecloración aplicado a corrientes acuosas que contienen contaminantes clorados.

Los resultados de la Tabla 5.8 reflejan una importante reducción de la ecotoxicidad, como consecuencia de la reacción de hidrodecloración, con respecto a la disolución de 4-clorofenol de partida (53 UT). El resultado obtenido en el ensayo de toxicidad está íntimamente relacionado con la conversión obtenida del compuesto clorado con cada catalizador y con la composición de la muestra de reacción. Como consecuencia de la alta conversión de 4-clorofenol alcanzada con todos los catalizadores, los valores de ecotoxicidad del efluente de salida son en todos los casos inferiores al límite marcado por la legislación.

A partir del valor de ecotoxicidad para cada compuesto puro identificado en la muestra y el valor de concentración de ese compuesto en la mezcla, se determinó la ecotoxicidad teórica o esperada de la muestra (Capítulo II). Los valores calculados resultaron superiores a los obtenidos por determinación directa, lo que sugiere la existencia de posibles efectos antagónicos entre los componentes de las mezclas, que reducen la acción tóxica si lo comparamos con el efecto que tendría la aportación a la mezcla de la toxicidad de cada compuesto individualizado (Hoffman et al., 2003).

Tabla 5.8. Determinación de la ecotoxicidad del efluente de reacción.

Catalizador	UT medida	UT teórica
Pd/Al₂O₃	7,2	11,3
Rh/Al₂O₃	9,6	15,6
Pd/CA	3,8	7,2
Rh/CA	12,8	17,0

A la vista de los resultados obtenidos, el efluente resultante de la utilización del catalizador de Pd/CA en la reacción, es el que presentó menor toxicidad. En esta

ocasión, estos valores de toxicidad se relacionan únicamente con la conversión del reactivo clorado, ya que en los casos en los que en el efluente de reacción se detectó ciclohexanol (catalizadores de Rh), éste se encuentra en concentraciones tan bajas que influyó muy ligeramente en los valores de toxicidad.

5.3. ESTUDIO CINÉTICO

De acuerdo a la estabilidad mostrada por los catalizadores de Pd/Al₂O₃, Pd/CA y Rh/CA en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol durante 100 h, y a partir del esquema de reacción establecido en el Capítulo IV de esta Memoria (Figura 4.7), se llevó a cabo un estudio cinético completo para la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol con estos tres catalizadores en el reactor cesta agitado que opera en continuo tanto para la fase gas como para la fase líquida.

Debido a las modificaciones realizadas en el sistema de reacción y a la utilización de catalizadores con otro tipo de configuración (catalizadores soportados en carbón activo), se procedieron a evaluar las limitaciones físicas que pueden aparecer en el proceso. Posteriormente, se definieron las ecuaciones que describen la velocidad de las reacciones involucradas en el proceso, y se realizó el ajuste de los datos experimentales al modelo establecido.

5.3.1. Estudio de las limitaciones por transferencia de materia

Siguiendo el planteamiento seguido en el Capítulo IV de esta Memoria, se evalúan, en primer lugar, los fenómenos de transferencia de materia que afectan a la difusión externa gas-líquido y líquido sólido y, finalmente, los relacionados con la difusión interna.

5.3.1.1. Velocidad de transporte de la etapa de difusión externa

La estimación teórica de la existencia de limitaciones de transferencia de materia por problemas de difusión externa se realizó calculando el número de Carberry, tanto para el caso gas-líquido (Ca_{G-L}) como para el líquido-sólido (Ca_{L-S}).

Los valores de la velocidad de desaparición de 4-clorofenol y consumo de hidrógeno (Tabla 5.9), se determinaron de acuerdo al método de las velocidades iniciales. Para ello, a partir de los datos de evolución de 4-clorofenol con el tiempo espacial, los valores de conversión de este reactivo inferiores al 10 % se ajustaron a una recta, obteniéndose como pendiente el valor de velocidad inicial de desaparición de 4-clorofenol con cada uno de los catalizadores utilizados entre 20 y 40 °C. La velocidad de consumo de hidrógeno se determinó teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de hidrodecloración.

Tabla 5.9. Velocidad inicial de desaparición de 4-clorofenol $R(4\text{-cp})_{\text{obs}}$ y de consumo de hidrógeno $R(\text{H}_2)_{\text{obs}}$ (mmol/L·min).

Concentración de catalizador: 3,1 g/L.

Temperatura (°C)	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CA	Rh/CA
20	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
30	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$
40	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$

La reacción de hidrodecloración se llevó a cabo a presión atmosférica. Como quedó reflejado en el inicio del apartado 5.2 de este Capítulo, un aumento de presión no proporcionó un incremento de la conversión de 4-clorofenol, por lo que se decidió operar a una presión de 1 bar, lo que afecta directamente a la cantidad de hidrógeno disponible en fase acuosa según la Ley de Henry (Tabla 5.10).

Tabla 5.10. Concentración de hidrógeno y de 4-clorofenol (C_i^*), en el intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 40 °C y a una presión de 1 bar.

Temperatura (°C)	$C(H_2)^*$ (mM)	$C(4\text{-cp})^*$ (mM)
20	0,80	
30	0,76	0,77
40	0,74	

En la Tabla 5.11 aparecen los datos que, junto con los que se recogen en la Tabla 4.4, permiten la estimación de $K_L a_v$ y $K_s a_p$, en este sistema de operación.

Tabla 5.11. Condiciones experimentales y de diseño que intervienen en la hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa: operación en continuo.

Variable	Valor
w (kg/m ³)	3,1
V_L (m ³)	$1,6 \cdot 10^{-4}$
d_p (m)	Al_2O_3 : $3 \cdot 10^{-3}$ CA: $1,5 \cdot 10^{-3}$
ρ_p (kg/m ³)	Al_2O_3 : 1150 CA: 1100

i) Velocidad de transporte de la etapa de difusión externa gas-líquido

La estimación del coeficiente $K_L a_v$ se realizó a partir de las ecuaciones 4.5 y 4.6, que describen a las correlaciones propuestas Yagi y Yoshida (1975) y Hoffer et al. (2004), respectivamente. La velocidad de transporte gas-líquido no se vio afectada por las modificaciones realizadas en el sistema, por lo que los valores de este coeficiente aparecen recogidos en la Tabla 4.5.

En la Tabla 5.12 se agrupan los valores del número de Carberry para el transporte gas-líquido. De acuerdo a la ecuación 4.1, este parámetro se ve afectado por la velocidad de reacción y la concentración de H_2 en disolución, por lo que éstos valores difieren de los calculados en el capítulo anterior. Como se observa en la

Tabla 5.12 no aparecen limitaciones difusionales gas-líquido, ya que los valores de Ca_{G-L} son, en todos los casos, inferiores a 0,1.

Tabla 5.12. Valores del número de Carberry gas-líquido a las temperaturas estudiadas.

Temperatura (°C)	Pd/Al ₂ O ₃	Pd/CA	Rh/CA
20	0,0064	0,0074	0,0027
30	0,0088	0,0180	0,0054
40	0,0190	0,0280	0,0082

ii) Velocidad de transporte de la difusión externa líquido-sólido

La dependencia del coeficiente de transferencia de materia (K_s) de las características del catalizador (tamaño de partícula y densidad) y del diseño del reactor (volumen de reacción y consecuentemente, concentración del catalizador), hizo necesaria la estimación de K_s en este sistema de operación.

Los valores del producto $K_s a_p$ para ambos reactivos, hidrógeno y 4-clorofenol, en función del soporte de los catalizadores se recogen en la Tabla 5.13. El coeficiente de transporte (K_s) se estimó de acuerdo a la ecuación de Teshima y Ohashi (ecuación 4.8) desarrollada en el capítulo anterior, mientras que la estimación de a_p se realizó a partir de la ecuación 4.11. Estos valores varían para los catalizadores soportados sobre alúmina o carbón activo, ya que el coeficiente de transporte $K_s a_p$ está influido por las características del sólido. En la Tabla 5.14 se recogen los valores del número de Carberry líquido-sólido.

Tabla 5.13. Valores del parámetro $K_s a_p$ (s^{-1}) para los catalizadores soportados sobre alúmina (Al_2O_3) o carbón activo (CA), obtenidos a partir de la correlación de Teshima y Ohashi (1977) y el valor de a_p .

Temperatura (°C)	Al_2O_3		CA	
	H ₂	4-cp	H ₂	4-cp
20	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$6,54 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-3}$
30	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$7,26 \cdot 10^{-3}$	$4,54 \cdot 10^{-3}$
40	$5,89 \cdot 10^{-3}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$7,95 \cdot 10^{-3}$	$4,98 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5.14. Valores del número de Carberry líquido-sólido, a las temperaturas estudiadas.

Temperatura (°C)	Pd/ Al_2O_3		Pd/CA		Rh/CA	
	H ₂	4-cp	H ₂	4-cp	H ₂	4-cp
20	0,024	0,040	0,021	0,035	0,008	0,013
30	0,034	0,054	0,052	0,081	0,016	0,025
40	0,075	0,115	0,084	0,129	0,025	0,038

De acuerdo a los valores del número de Carberry obtenidos, se puede concluir que el sistema opera en ausencia de limitaciones difusionales líquido-sólido para ambos reactivos en la mayoría de los casos estudiados. Solamente cuando la reacción se realizó a la mayor temperatura (40 °C) con catalizadores de Pd, la estimación teórica del número de Carberry sugiere la aparición de limitaciones difusionales líquido-sólido para el reactivo 4-clorofenol. Sin embargo, teniendo en cuenta que estas estimaciones están basadas en las condiciones que describen los peores escenarios previsibles, se puede suponer que estas limitaciones son prácticamente despreciables en este estudio, y podrían empezar a ser limitantes en caso de aumento de la velocidad de reacción.

5.3.1.2. Velocidad de transporte de la etapa de difusión interna

El análisis de la posible existencia de limitaciones debidas a la difusión interna, se realizó aplicando el criterio de Weisz-Prater $(\Phi_s)_i$, a partir de la ecuación 4.12, en el caso de utilizar los catalizadores de carbón activo o utilizando la ecuación 4.13 para el catalizador soportado sobre alúmina.

En la Tabla 5.15 se presentan los resultados obtenidos en la estimación del módulo de Weisz-Prater para el hidrógeno y el 4-clorofenol.

Tabla 5.15. Valores del módulo de Weisz-Prater, criterio utilizado para determinar la existencia de limitaciones difusionales líquido-sólido.

Temperatura (°C)	Pd/Al ₂ O ₃		Pd/CA		Rh/CA	
	H ₂	4-cp	H ₂	4-cp	H ₂	4-cp
20	0,025	0,157	0,029	0,109	0,011	0,040
30	0,034	0,184	0,068	0,245	0,021	0,074
40	0,072	0,280	0,109	0,379	0,032	0,111

De acuerdo al criterio Weisz-Prater, puede considerarse que no existen limitaciones por difusión interna de ninguno de los reactivos involucrados en la reacción. De nuevo, las altas velocidades de reacción exhibidas por el catalizador de Pd/CA, proporcionan valores de este criterio algo elevados que podrían indicar la existencia de limitaciones de transporte por difusión interna cuando cambios en las condiciones de operación conllevaran un aumento de la velocidad de reacción. En las condiciones empleadas en este estudio estas limitaciones pueden considerarse despreciables al haberse realizado la estimación para el caso más desfavorable.

5.3.2. Modelo cinético

Según el esquema global de reacción descrito en el Capítulo IV de esta Memoria y a partir de los perfiles de concentración frente al tiempo espacial, establecidos para los catalizadores de Pd/Al₂O₃, Pd/CA y Rh/CA, tanto de 4-clorofenol como del resto de los productos de reacción, se consideró un modelo cinético de pseudo-primer orden con respecto al 4-clorofenol. La concentración de hidrógeno, constante e igual a su solubilidad en el medio de reacción, se incluye en la determinación de las constantes cinéticas aparentes.

Para este sistema de operación, la ecuación de diseño viene dada por la siguiente expresión (5.20):

$$\tau = \frac{W}{F_{i_0}} = \frac{W}{Q_i \cdot C_{i_0}} = \frac{X_i}{(-r_i)} = \frac{C_{i_0} - C_i}{C_{i_0} \cdot (-r_i)} \quad [5.20]$$

donde τ representa el tiempo espacial (kg_{cat}·h/mol), W es la masa de catalizador (kg), F_{i_0} el caudal molar inicial de 4-clorofenol (mmol/h), Q_i el caudal volumétrico (L/h) y C_{i_0} la concentración inicial de 4-clorofenol (mmol/L).

De esta forma, la evolución de los compuestos involucrados en la reacción con el tiempo espacial se puede describir por las siguientes expresiones (ecuaciones 5.21 -5.24):

$$C_{4-cp} = \frac{C_{4-cp_0}}{C_{4-cp_0} \cdot \tau \cdot k_1 + C_{4-cp_0} \cdot \tau \cdot k_2 + 1} \quad [5.21]$$

$$C_{ph} = \frac{C_{4-cp_0} \cdot \tau \cdot k_1 \cdot C_{4-cp}}{C_{4-cp_0} \cdot \tau \cdot k_3 + C_{4-cp_0} \cdot \tau \cdot k_4 + 1} \quad [5.22]$$

$$C_{c-ona} = C_{4-cp_0} \cdot \tau \cdot (k_2 \cdot C_{4-cp} + k_3 \cdot C_{ph}) \quad [5.23]$$

$$C_{c-ol} = C_{4-cp_0} \cdot \tau \cdot k_4 \cdot C_{ph} \quad [5.24]$$

Las ecuaciones 5.21 – 5.24 se ajustaron simultáneamente a los valores experimentales de concentración frente al tiempo espacial (2,5 – 22 kg_{cat}·h/mol). El nivel de probabilidad del ajuste fue del 95 %, y se realizó empleando el paquete comercial de software matemático Origin 6.1.

5.3.2.1. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Pd/Al₂O₃

En la Tabla 5.16 se recogen los valores de las constantes cinéticas aparentes obtenidas tras la aplicación del modelo a los resultados experimentales. En ningún caso se detectó la existencia de ciclohexanol en el medio de reacción, incluso cuando la temperatura de reacción alcanzó los 40 °C.

Tabla 5.16. Resultados obtenidos en el ajuste al modelo propuesto para la evolución de los compuestos presentes en la hidrodecloración de 4-clorofenol con el catalizador de Pd/Al₂O₃.

Temperatura (°C)	Constante cinética (L/kg _{cat} ·h)				r ²
	k	Valor óptimo	Valor mínimo	Valor máximo	
20	k ₁	146	141	151	0,995
	k ₂	10	5	15	
	k ₃	9	6	3	
30	k ₁	201	190	212	0,976
	k ₂	29	19	39	
	k ₃	20	15	25	
40	k ₁	478	462	504	0,994
	k ₂	66	54	78	
	k ₃	45	41	49	

El ajuste del modelo a los resultados experimentales de evolución con el tiempo espacial de 4-clorofenol, fenol y ciclohexanona a las temperaturas estudiadas se muestra en la Figura 5.22. Como puede apreciarse, el modelo propuesto ajusta de manera precisa los resultados experimentales.

En vistas a confirmar que las modificaciones realizadas al reactor, con la intención de operar en continuo para la fase líquida y la fase gas, no afectan a la velocidad del proceso, se llevó a cabo una comparación entre los parámetros cinéticos obtenidos tras el ajuste de los resultados experimentales con el catalizador de Pd/Al₂O₃, en ambas configuraciones. Esta comparación también posibilita comprobar la validez del esquema de reacción propuesto.

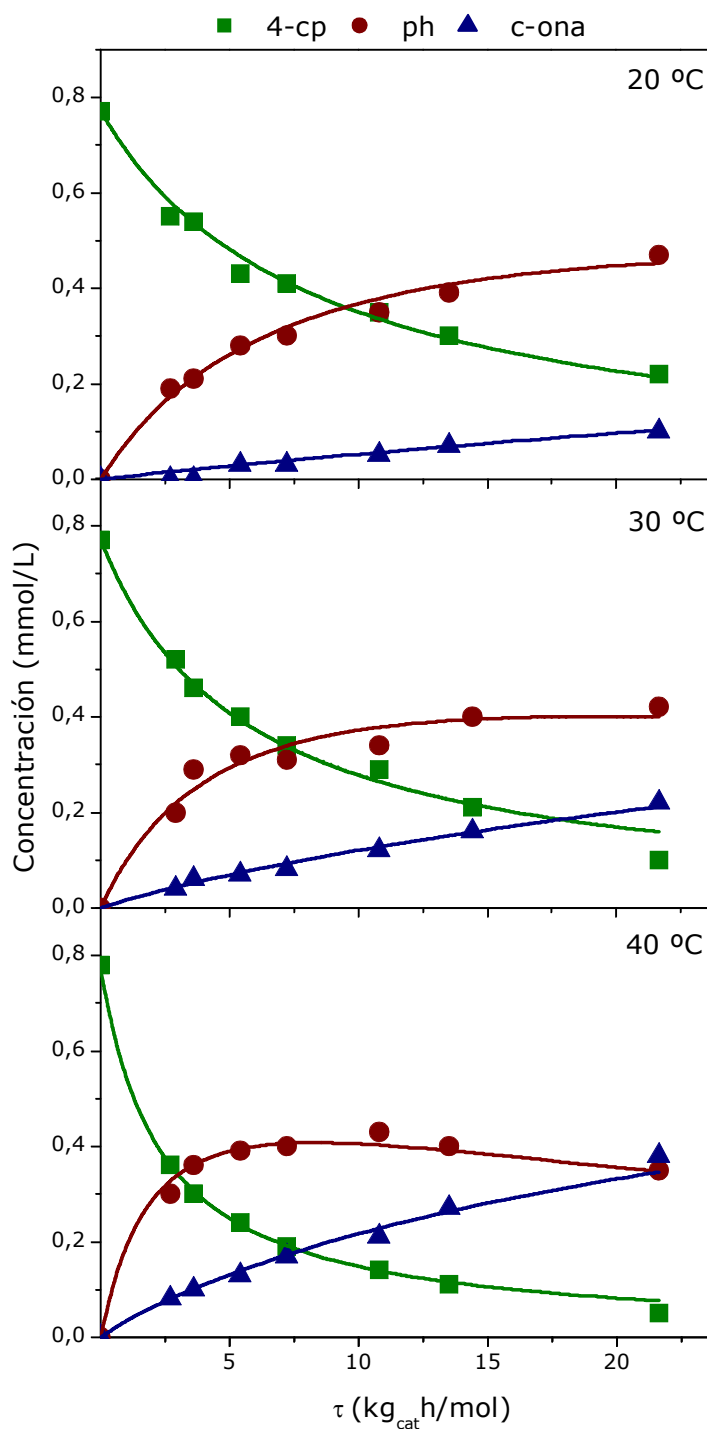


Figura 5.22. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción con un catalizador de Pd/Al₂O₃. Datos experimentales (símbolos) valores reproducidos de acuerdo al modelo (líneas).

Condiciones de operación: P: 1 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

En la Tabla 5.17 se recogen los intervalos en los que se encuentra la constante cinética k_1 en ambos sistemas de operación. En general, los valores de k_1 son del mismo orden, moviéndose en intervalos de la misma amplitud. La variación de la concentración de catalizador de uno a otro sistema fue tomada en cuenta a la hora de normalizar las unidades de las constantes cinéticas.

Tabla 5.17. Intervalos de la constante cinética k_1 obtenidos con el catalizador de Pd/Al₂O₃.

Temperatura (°C)	Constante cinética k_1 (L/kg _{cat} ·h)
20	146 - 218
30	201 - 290
40	379 - 478

5.3.2.2. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Pd/CA

La evolución de la concentración de las distintas especies detectadas en el efluente de reacción frente al tiempo espacial con el catalizador de Pd/CA, una vez alcanzado el estado estacionario, fueron ajustadas mediante las ecuaciones 5.21 – 5.23. Los valores de las constantes cinéticas obtenidas se recogen en la Tabla 5.18. Al no detectarse ciclohexanol en el medio en ninguno de los ensayos, la reacción 4 no se tuvo en cuenta para realizarse el ajuste.

Tabla 5.18. Resultados obtenidos en el ajuste al modelo propuesto para la evolución de los compuestos presentes en la hidrodecloración de 4-clorofenol con el catalizador de Pd/CA.

Temperatura (°C)	Constante cinética (L/kg _{cat} ·h)			r ²	
	k	Valor óptimo	Valor mínimo		Valor máximo
20	k ₁	179	143	215	0,991
	k ₂	0	0	0	
	k ₃	10	6	14	
30	k ₁	460	423	497	0,976
	k ₂	0	0	0	
	k ₃	22	15	29	
40	k ₁	713	677	749	0,992
	k ₂	113	94	132	
	k ₃	10	7	13	

Los valores de la constante k₁ fueron, en todos los casos, muy superiores a los valores del resto de las constantes. En los experimentos realizados a 20 y 30 °C, el modelo no predice la posibilidad de que la desaparición de 4-clorofenol de lugar a la producción de ciclohexanona, hecho que se contempla a 40 °C, temperatura a partir de la cual la reacción 2 empieza a ser significativa.

En la Figura 5.23 se representa la validez del ajuste. Como puede apreciarse, el modelo propuesto ajusta de manera precisa todos los datos experimentales, detectándose alguna desviación poco significativa en los valores obtenidos para tiempos espaciales altos.

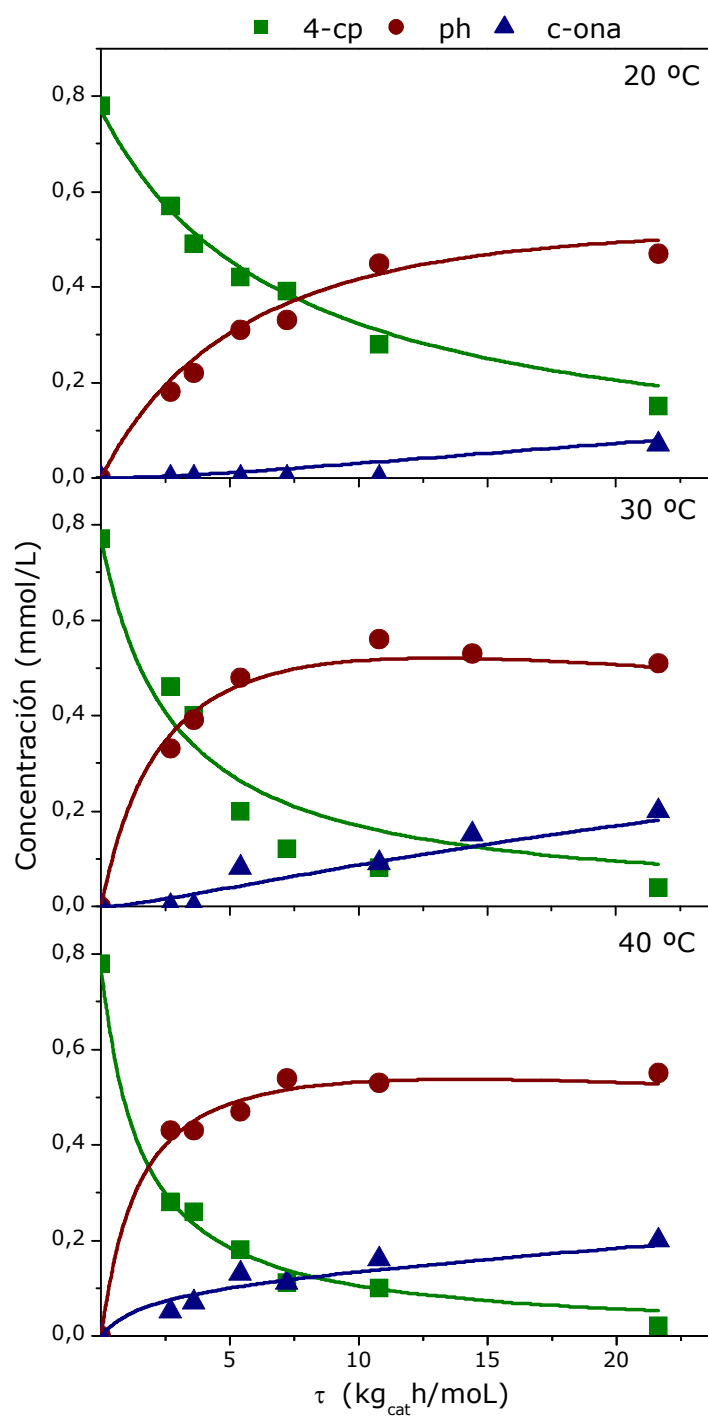


Figura 5.23. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción con un catalizador de Pd/CA. Datos experimentales (símbolos), valores reproducidos de acuerdo al modelo (líneas).

Condiciones de operación: P: 1 bar, $Q(\text{H}_2)$: 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

5.3.2.3. Ajuste del modelo a los resultados obtenidos con el catalizador de Rh/CA

El comportamiento observado en el catalizador de Rh/CA es similar al detectado en la evolución de los compuestos de reacción con el catalizador de Rh/Al₂O₃ operando en discontinuo para la fase líquida (Capítulo IV). Como queda reflejado en la Tabla 5.19, los valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 adquieren cierta magnitud, por lo que aunque la reacción 1 es la favorecida del proceso, en este caso la reacción 2 tiene gran importancia, concluyéndose que ambas contribuciones afectan de manera significativa a la desaparición de 4-clorofenol. La existencia de ciclohexanol en el medio es descrita mediante la reacción 4, que en estas condiciones de reacción no adquiere demasiada relevancia. En la Figura 5.24 se refleja la validez del ajuste.

Tabla 5.19. Resultados obtenidos en el ajuste al modelo propuesto para la evolución de los compuestos presentes en la hidrodecloración de 4-clorofenol con el catalizador de Rh/CA.

Temperatura (°C)	Constante cinética (L/kg _{cat} ·h)			r ²
	k	Valor óptimo	Valor mínimo	Valor máximo
20	k ₁	44	39	49
	k ₂	18	13	23
	k ₃	7	2	12
30	k ₁	96	88	104
	k ₂	41	33	49
	k ₃	13	5	21
	k ₄	8	4	12
40	k ₁	172	159	185
	k ₂	65	53	77
	k ₃	11	5	17
	k ₄	10	6	14

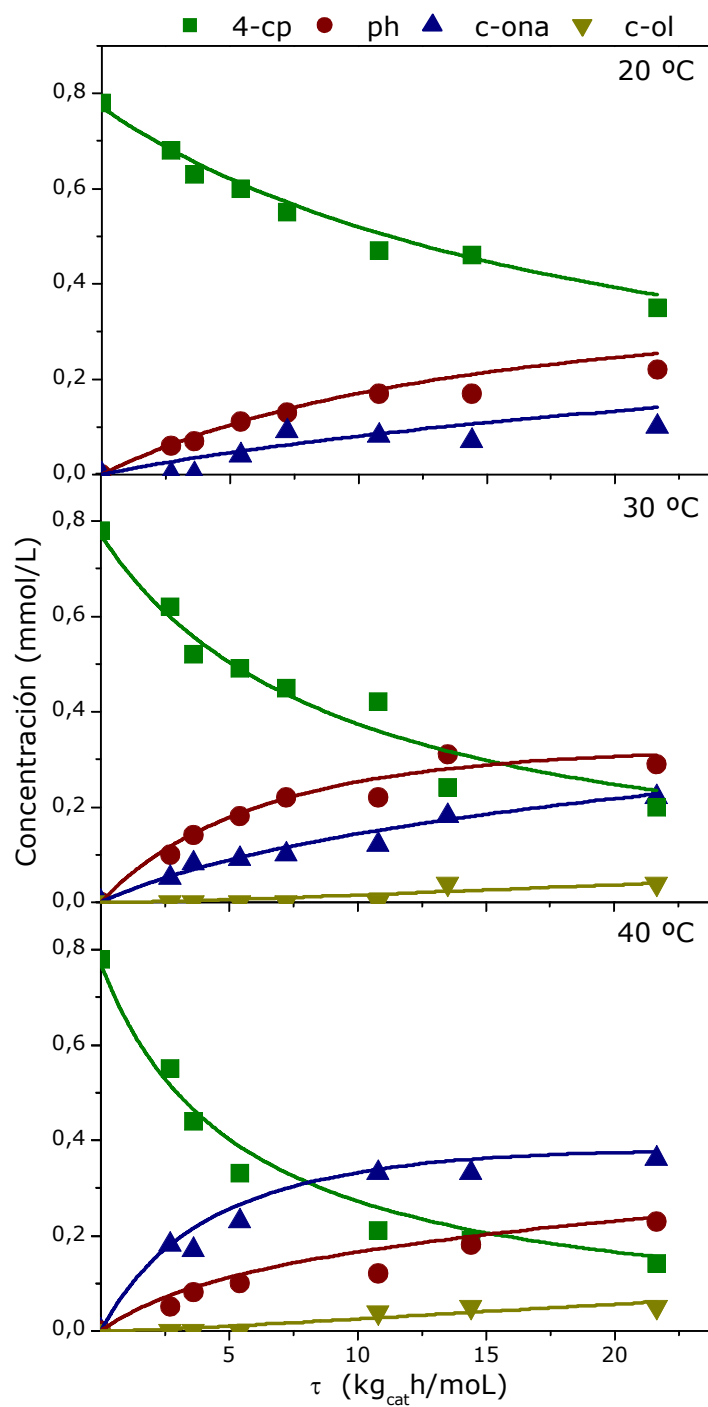


Figura 5.24. Evolución de la concentración de los compuestos de reacción, con un catalizador de Rh/CA. Datos experimentales (símbolos), valores reproducidos de acuerdo al modelo (líneas).

Condiciones de operación: P: 1 bar, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

El modelo describe a la perfección la evolución de los compuestos de reacción establecida mediante la realización de ensayos experimentales, incluso para el ciclohexanol, compuesto que no supera en el medio de reacción la concentración de 0,08 mmol/L en las condiciones estudiadas más extremas.

5.3.3. Comparación de la efectividad de los catalizadores en la hidrodecloración de 4-clorofenol

A la vista de los valores obtenidos para las distintas constantes cinéticas aparentes, se puede concluir que el catalizador de Pd/CA es el más efectivo para catalizar la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol, ya que presenta velocidades de reacción 1,5 veces superiores a las obtenidas con el catalizador de Pd/Al₂O₃ y 3,5 veces más elevadas que las describen este proceso con el catalizador de Rh/CA, en las condiciones más extremas de reacción. Este hecho confirma la gran actividad mostrada por el Pd en las reacciones de hidrodecloración, y atribuye al carbón activo una función primordial en la reacción de hidrodecloración, cuya capacidad de adsorción facilita la interacción de los reactivos con los centros activos del catalizador, especialmente a valores bajos de pH (Pirkanniemi et al., 2002, Yuan y Keane, 2004-a).

Por otra parte, el comportamiento mostrado por el catalizador de Rh resultó muy interesante, al confirmarse que esta fase activa promueve la extensión de la reacción hidrogenación. La utilización de los catalizadores de Rh/Al₂O₃ y Rh/CA dio lugar a la aparición de concentraciones importantes de ciclohexanol en el medio de reacción. Sin embargo, el catalizador de Rh/CA presentó baja actividad. Este hecho podría estar influenciado por su baja dispersión metálica, determinada a partir de las micrografías de TEM en las que se observó aglomeración de la fase activa, ya que de manera general las reacciones de hidrogenación con catalizadores de Rh muestran una alta sensibilidad a la estructura.

5.3.4. Determinación de la energía de activación de la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol

Una vez calculadas las constantes cinéticas aparentes de las reacciones que describen la desaparición de 4-clorofenol (k_1 y k_2), los valores de la suma de ambas constantes a distintas temperaturas se ajustaron a la ecuación [5.26], que resulta de la linealización de la ecuación de Arrhenius [5.25], con el objetivo de obtener la energía de activación aparente de la desaparición de 4-clorofenol.

$$k = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad [5.25]$$

donde A_0 es la constante denominada factor preexponencial o factor de frecuencia, Ea representa la energía de activación (J/mol), R es la constante universal de los gases que toma el valor 8,314 (J/mol·K) y T es la temperatura absoluta (K).

$$\ln k = \ln A_0 + \frac{-Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad [5.26]$$

La Tabla 5.20, recoge los valores de energía de activación, calculados mediante el ajuste de las constantes cinéticas $k_1 + k_2$ determinadas para cada uno de los catalizadores utilizados en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol en fase acuosa, junto con el coeficiente de correlación (r^2), que muestra la precisión del ajuste.

Tabla 5.20. Valores obtenidos de la energía de activación para la desaparición de 4-clorofenol en función del catalizador presente en la reacción.

Catalizador	Energía de Activación (kJ/mol)	r^2
Pd/Al ₂ O ₃	47 ± 11	0,946
Pd/CA	58 ± 7	0,987
Rh/CA	51 ± 4	0,993

Los valores de energía de activación se sitúan en el intervalo comprendido entre 47 y 58 kJ/mol, y teniendo en cuenta la validez del ajuste y el error experimental que lleva intrínseco dicho cálculo, puede afirmarse que las energías de activación aparente determinadas son semejantes entre ellas, no encontrándose diferencias apreciables en función del soporte catalítico ni de la fase activa que cataliza la reacción.

En estudios previos, diversos autores determinaron valores de energía de activación aparente para la reacción de hidrodecloración catalítica de 4-clorofenol en fase acuosa, los cuales resultaron muy similares a los obtenidos en este estudio. En el primer estudio cinético recogido en bibliografía, la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol se llevó a cabo con un catalizador de Ru/CA, y la energía de activación se calculó entre 40 y 80 °C, resultando un valor de 41 kJ/mol (Felis et al. 1999). Shindler et al. (2001), determinaron la energía de activación para esta reacción, trabajando en un intervalo de temperatura comprendido entre 30 y 85 °C, utilizando un catalizador de Pd/CA, obteniendo un valor de 24 kJ/mol. Posteriormente empleando un catalizador formado por el mismo metal noble, paladio, y soportado sobre carbón, Yuan y Keane (2003-b) obtuvieron un valor de energía de activación de 41 kJ/mol, calculado entre 0 y 30 °C.

6. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd Y Rh
SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVO PARA LA
HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL

6. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE Pd Y Rh SOPORTADOS EN CARBÓN ACTIVO PARA LA HIDRODECLORACIÓN CATALÍTICA DE 4-CLOROFENOL

En el Capítulo V de esta Memoria, una vez analizada la actividad y estabilidad de los catalizadores comerciales de Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pd/CA y Rh/CA, se establecieron una serie de consideraciones que permiten profundizar en el estudio de diferentes sistemas catalíticos basados en carbón activo.

Tanto el catalizador de Pd/CA como el de Rh/CA mantuvieron constante su actividad con el tiempo de utilización, pero mientras el catalizador de Pd/CA resultó ser el más eficaz, de entre los estudiados para la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol, el comportamiento del catalizador de Rh/CA resultó muy interesante de cara al estudio de la extensión de la reacción, ya que en condiciones de operación suaves apareció en el efluente de reacción ciclohexanol, el producto más hidrogenado de la reacción.

Los catalizadores de Pd exhiben una alta actividad para llevar a cabo reacciones de hidrodecloración, como ya ha sido comentado previamente, mientras que el Rh es también activo para la ruptura del enlace C-Cl pero no tan selectivo como el Pd para ese fin, mostrando alta actividad para catalizar otras reacciones de hidrogenación que pueden tener lugar en el mismo proceso.

En los últimos años se ha producido un importante aumento del empleo de carbón activo como soporte catalítico, como consecuencia de la estructura porosa y química superficial que dicho sólido presenta. Además, su elevada capacidad de adsorción a pH bajo junto con su baja superficie de carga, favorece la interacción con compuestos organoclorados y aumenta la concentración de los mismos en la superficie (Pirkanniemi et al., 2002, Yuan y Keane, 2004-a).

Por todo ello, y teniendo en cuenta que las propiedades catalíticas de un sólido vienen determinadas por su composición y por su estructura, siendo ésta función del método de preparación del mismo, se llevó a cabo el estudio de la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol utilizando catalizadores preparados en el laboratorio. Éstos fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente utilizando carbón activo comercial (Merck), tal y como está descrito en el procedimiento experimental de esta Memoria (Capítulo II). En algunos casos, el carbón activo fue sometido a un tratamiento oxidante, con el objetivo de determinar el efecto de la funcionalización del soporte en las propiedades del sólido y su relación con la actividad catalítica. Estudios recientes han establecido que la creación de grupos superficiales oxigenados por medio de tratamientos oxidantes favorecen la actividad del catalizador, al reducir la naturaleza hidrófoba del carbón activo, lo que facilita la interacción entre el metal y el soporte, aumentando la dispersión metálica (Prado-Burguete et al., 1989, Suh et al., 1993, Calvo et al., 2005, 2006).

La nomenclatura de los catalizadores preparados, junto con una breve descripción de los mismos, se muestra en la Tabla 2.2. de esta Memoria.

6.1. CARBÓN ACTIVO UTILIZADO COMO SOPORTE

El carbón activo utilizado como soporte presenta, esencialmente, una estructura microporosa con un desarrollo apreciable de mesoporosidad. Como cualquier carbón activo, está constituido por un porcentaje en carbono superior al 85 %, y el resto de su composición lo forman otros elementos como hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno que, o bien provienen de la propia materia prima, o se incorporan durante los procesos de carbonización y/o activación (Jankowska et al., 1991). En la Tabla 6.1, se recogen los datos de caracterización más relevantes de

este sólido junto con los resultados de desorción térmica programada que nos informan de su contenido en grupos superficiales oxigenados.

Tabla 6.1. Caracterización del carbón activo utilizado como soporte.

Isoterma adsorción-desorción de N ₂ a 77 K		Análisis Elemental		Desorción Térmica Programada (TPD)	
Área BET (m ² /g)	917	C (%)	86,2	CO ₂ (μmol/g)	100
Área Externa (m ² /g)	119	H (%)	0,87		
Volumen microporos (cm ³ /g)	0,373	N (%)	0,67	CO	
Volumen mesoporos (cm ³ /g)	0,041	S (%)	0,75	(μmol/g)	502

6.2. CATALIZADORES DE Pd SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVO

Los catalizadores preparados sin y con oxidación de la superficie del carbón activo (Pd/CA-P y Pd/CA-P_N) se ensayaron en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol para determinar su actividad y estabilidad. En las Figuras 6.1 y 6.2, puede observarse como las concentraciones de 4-clorofenol y de los demás compuestos de reacción se mantuvieron constantes durante todo el experimento, apreciándose pequeñas variaciones en la evolución de fenol y de ciclohexanona en la primera parte del ensayo.

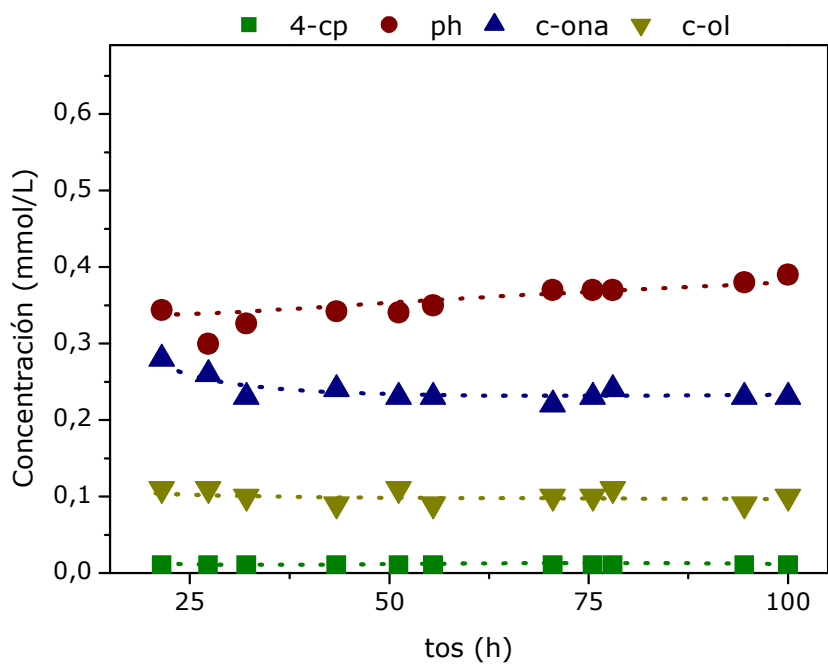


Figura 6.1. Evolución de los compuestos de reacción con el catalizador de Pd/CA-P.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

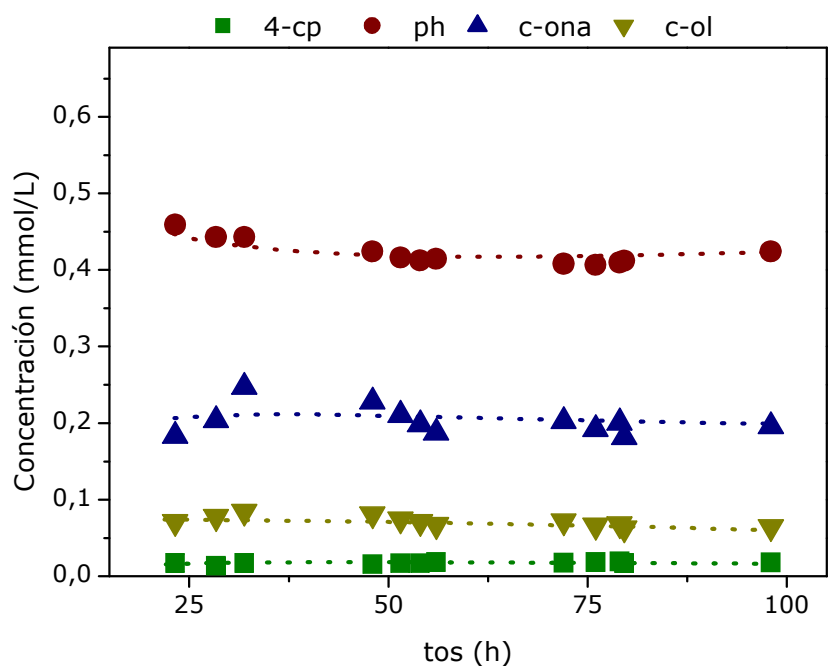


Figura 6.2. Evolución de los compuestos de reacción con el catalizador de Pd/CA-P_N.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

La conversión de 4-clorofenol alcanzada con ambos catalizadores es prácticamente total, no detectándose diferencias en cuanto a la selectividad a los productos de reacción en función del catalizador utilizado (Figura 6.3). A la vista de estos resultados parece claro que el tratamiento oxidante del soporte no mostró influencia en la actividad del catalizador. Como consecuencia de la baja concentración de 4-clorofenol en el efluente de reacción, la posible mejora en actividad esperada con el catalizador con el soporte oxidado no puede traducirse en un aumento de conversión, pero al no existir cambios significativos en las concentraciones de los productos de reacción, parece confirmarse que no existe ninguna diferencia en cuanto actividad ni estabilidad al emplear el catalizador Pd/CA-P o el catalizador Pd/CA-P_N en esta reacción. Simplemente destacar que el uso del catalizador de la serie P_N origina un aumento en el descuadre del balance de carbono, que en ningún caso llegó a superar el 10 %, lo que puede ser atribuido al aumento de la capacidad de adsorción de este catalizador al modificarse la química superficial del soporte.

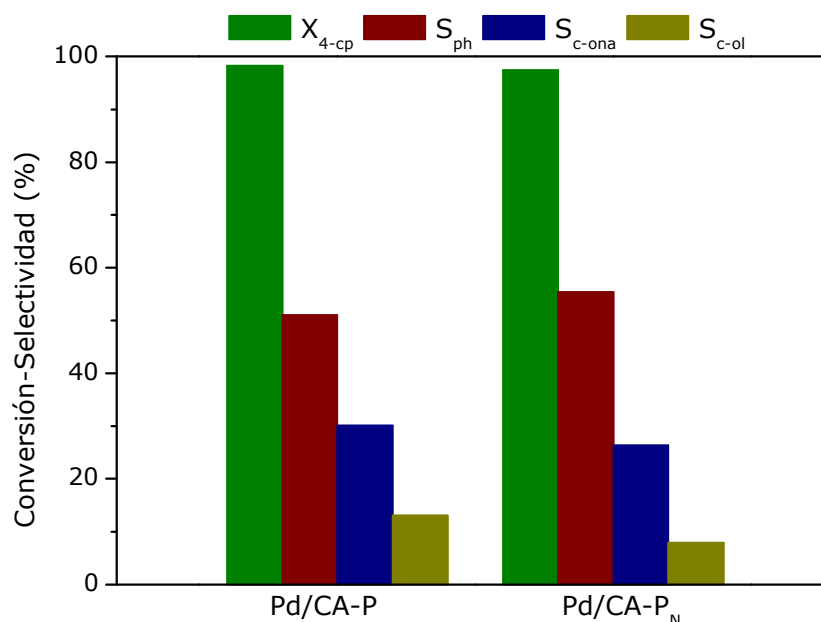


Figura 6.3. Conversión de 4-clorofenol y selectividad a los productos de reacción con los catalizadores de Pd/CA-P y de Pd/CA-P_N.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

En las Figuras 6.4 y 6.5 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N. De forma análoga a lo observado con el catalizador Pd/CA, las isothermas se aproximan al tipo I de la clasificación BDDT, y presentan un ciclo de histéresis (H4) que indica un desarrollo apreciable de la estructura porosa tanto de micro como de mesoporosidad. El tratamiento con HNO₃, aplicado al carbón utilizado como soporte durante la preparación del catalizador Pd/CA-P_N, no afectó de manera significativa a las propiedades texturales del mismo, efecto observado con anterioridad por Gil et al. (1997) y Aksoylu et al. (2000). Sin embargo, el empleo de tratamientos oxidantes en condiciones más severas suele provocar un descenso importante de la superficie del catalizador al producirse un bloqueo parcial de la estructura microporosa (Ríos et al., 2003, Amorin et al., 2008). Tras el uso de los catalizadores en reacción, la forma de la isoterma no varió, aunque sí disminuyó de manera sustancial el volumen de N₂ adsorbido a distintas presiones relativas, como consecuencia del descenso de la superficie específica del sólido.

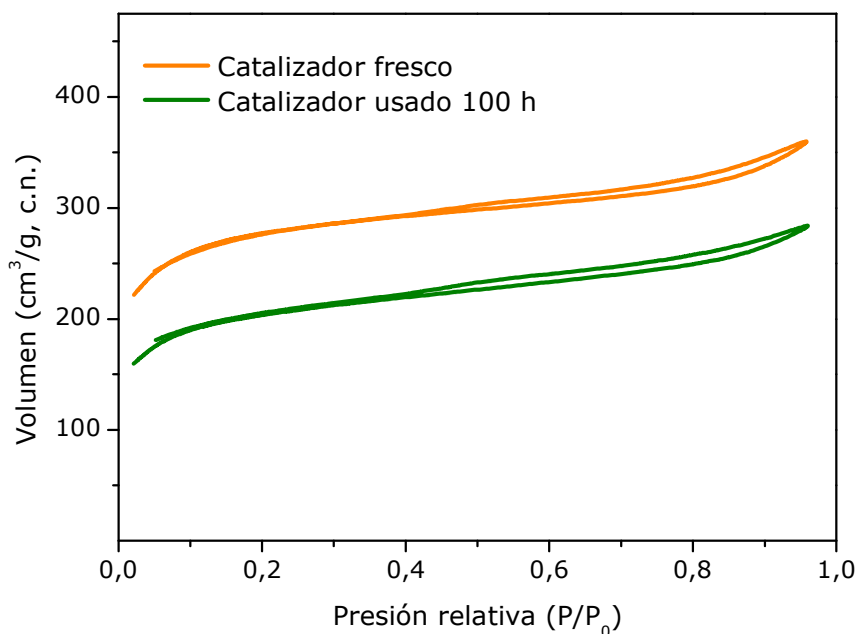


Figura 6.4. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del catalizador de Pd/CA-P.

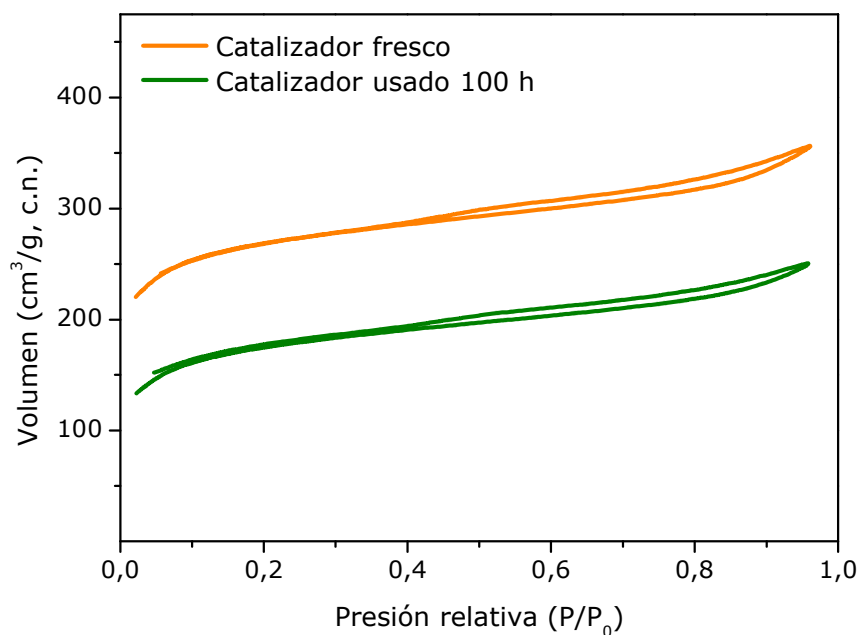


Figura 6.5. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del catalizador de Pd/CA-P_N.

En la Tabla 6.2 se resumen los valores de las propiedades texturales determinadas (superficie específica, área externa y volumen de poros). De nuevo estos valores corroboran que el tratamiento oxidante realizado al carbón activo no parece afectar a la estructura del soporte. La superficie específica de ambos catalizadores antes de ser utilizados en reacción fue superior a 1000 m²/g, semejante a la del carbón activo de partida, exhibiendo un valor elevado de área externa. El uso de los catalizadores en reacción provocó un descenso acusado del volumen de microporos, algo más evidente en el caso del catalizador de Pd/CA-P_N, mientras que el volumen de mesoporos no mostró cambios. El taponamiento de parte de la estructura porosa puede ser atribuido a la deposición de materia carbonosa en la superficie del catalizador, ya que tras la realización de varios ensayos en condiciones de reacción en los que se substituyó la disolución acuosa de clorofenol por agua, no se detectó pérdida de superficie catalítica. De cualquier manera, este hecho no parece afectar a la actividad catalítica que se produce en baja proporción en la estructura microporosa del catalizador (Gurrath et al., 2000).

Tabla 6.2. Propiedades texturales de los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N frescos y usados.

Catalizador	Muestra	Área BET (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)	Volumen microporos (cm ³ /g)	Volumen mesoporos (cm ³ /g)
Pd/CA-P	Fresca	1025	175	0,352	0,040
	Usada	764	167	0,251	0,045
Pd/CA-P_N	Fresca	1004	180	0,345	0,047
	Usada	652	155	0,214	0,042

En el análisis elemental de estos sólidos se observaron diferencias significativas como consecuencia de la oxidación con HNO₃ del carbón activo utilizado como soporte (Tabla 6.3). Este tratamiento provocó un aumento de los grupos superficiales oxigenados que se tradujo en un descenso de la proporción de carbono, como consecuencia del aumento de la proporción de hidrógeno, nitrógeno y de oxígeno en el catalizador. Otro hecho apreciable en estos catalizadores es el contenido en azufre, el cual resulta elevado si se compara con los resultados del análisis elemental realizado a los catalizadores comerciales de Pd soportado sobre carbón, lo que indica que el origen de este carbón activo es distinto del utilizado para la preparación de los catalizadores comerciales de Engelhard. En general, el uso de estos catalizadores en reacción tan solo provocó un ligero cambio en las proporciones de los elementos analizados, produciéndose un aumento del contenido en hidrógeno al llevarse a cabo los ensayos de reacción en atmósfera de hidrógeno.

Tabla 6.3. Análisis elemental de los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N frescos y usados.

Catalizador	Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Resto (%) [*]
Pd/CA-P	Fresca	87,0	0,81	0,63	0,71	10,4
	Usada	89,6	1,17	0,62	0,54	7,57
Pd/CA-P_N	Fresca	80,1	1,30	0,90	0,62	16,6
	Usada	81,3	1,51	0,95	0,58	15,2

^{*} Calculado como $100 - (C+H+N+S+M)$

Las curvas de TPD de CO y CO₂ obtenidas con estos catalizadores, antes y después del uso, se presentan en las Figuras 6.6 y 6.7. El catalizador Pd/CA-P_N presenta un contenido muy superior en grupos superficiales que se liberan como CO y CO₂ a los que se detectaron con el catalizador Pd/CA-P, de acuerdo a los valores de la Tabla 6.4. Este hecho está directamente relacionado con el tratamiento oxidante al que se sometió el soporte antes de su impregnación con la sal precursora de la fase activa, el cual provocó un aumento de los grupos superficiales oxigenados del carbón activo. El uso de los catalizadores en reacción conllevó un descenso de estos grupos, que fue mucho más evidente en el caso del catalizador Pd/CA-P_N. Este descenso se observó principalmente a temperaturas superiores a 600 °C, y se puede atribuir a la pérdida de grupos funcionales como fenoles, carbonilos y quinonas (Figueiredo et al., 1999), afectando en menor manera a los grupos que dan un carácter más ácido al catalizador como son los ácidos carboxílicos y los grupos lactona (Aksoylu et al., 2000, 2001). Independientemente de este comportamiento análogo que se detecta en los dos catalizadores, la cantidad de grupos oxigenados que permanecen en el catalizador Pd/CA-P_N después del uso sigue siendo 3 veces superior a la que presenta el catalizador Pd/CA-P. Sin embargo, esta diferencia en composición no produjo ningún efecto significativo en el comportamiento del catalizador en la reacción de hidrodecloración.

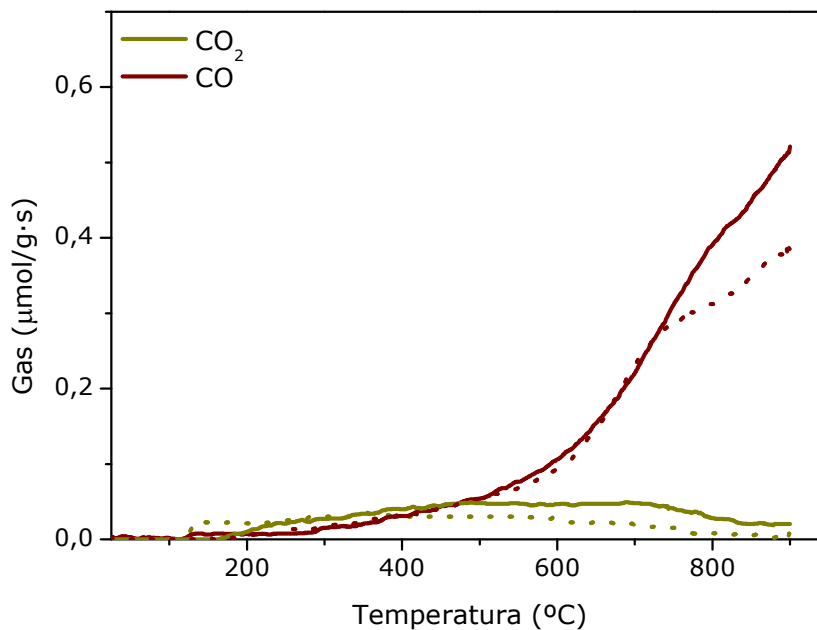


Figura 6.6. Curva TPD correspondiente a la desorción de CO y CO₂ del catalizador de Pd/CA-P fresco (línea continua) y usado (línea discontinua).

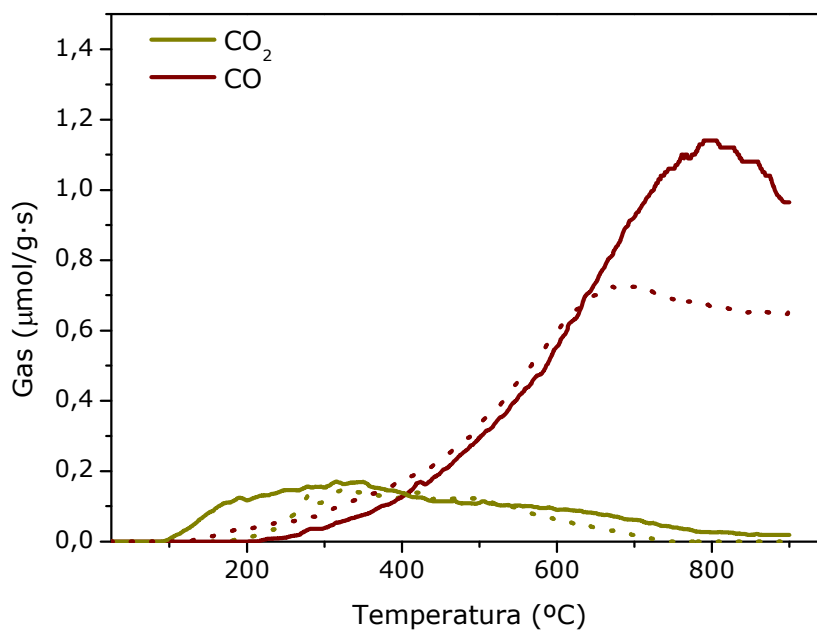


Figura 6.7. Curva TPD correspondiente a la desorción de CO y CO₂ del catalizador de Pd/CA-P_N fresco (línea continua) y usado (línea discontinua).

Tabla 6.4. Cantidades de CO y CO₂ desorbidas durante los análisis por TPD de los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N frescos y usados.

Catalizador	Muestra	CO ₂ (μmol/g)	CO (μmol/g)
Pd/CA-P	Fresca	151	628
	Usada	100	546
Pd/CA-P_N	Fresca	445	2089
	Usada	269	1557

En la Tabla 6.5 se recogen los valores de las concentraciones de Pd en el bulk y en la superficie del sólido. La concentración de Pd analizada mediante ICP-MS resultó estar muy próxima al contenido nominal en metal del mismo (0,5 % w/w), por lo que la incorporación de la fase activa en el sólido por el método de impregnación a humedad incipiente resultó satisfactoria. Los catalizadores usados presentaron un contenido algo inferior de fase activa, pero ni la cantidad de metal lixiviado resultó relevante, ni las diferencias entre las cantidades de Pd en los dos catalizadores resultaron significativas.

El análisis del contenido de Pd superficial reveló interesantes consideraciones. El catalizador Pd/CA-P presentó una importante concentración de Pd en superficie, la cual se incrementó tras su uso en reacción, mientras que en el catalizador Pd/CA-P_N se mantuvo constante la concentración de Pd en superficie tras el uso del catalizador en reacción, y ésta fue más cercana al contenido de Pd total, lo que indica una mejor distribución de la fase metálica. En general, se asume que el tratamiento oxidante del soporte mejora la distribución de la fase activa, ya que los grupos oxigenados superficiales modifican la naturaleza del soporte. De esta manera, los grupos ácidos aumentan la afinidad de la disolución precursora por el carbón activo, permitiendo una distribución más uniforme de la fase activa en la superficie (Suh et al., 1993, Aksoylu et al., 2000, 2001, Dantos Ramos et al., 2004, Calvo et al., 2005).

A pesar de que ambos catalizadores fueron reducidos previamente, el catalizador Pd/CA-P_N (Figura II.4 del Anexo II) presentó un intenso pico de reducción a 75 °C, lo que puede estar relacionado con el alto contenido de especie de Pd electrodeficiencia presente en el catalizador fresco, que no se observa en el catalizador Pd/CA-P (Figura II.3 del Anexo II). En ambos sólidos se detectó un incremento en el consumo de hidrógeno cuando la temperatura de reacción fue superior a 500 °C, atribuible a la reducción del soporte, y que resulto más evidente para el catalizador Pd/CA-P_N como consecuencia de la mayor presencia de grupos reducibles en la composición de este sólido. El uso de estos catalizadores en reacción provocó el aumento de la especie reducida de Pd, variando la proporción de ambas especies en la superficie del catalizador (Figuras I.9 - I.12 del Anexo I), hecho más apreciable para el catalizador Pd/CA-P. Este hecho, de gran importancia en la reacción de hidrodecloración en fase gas (Martínez de Pedro, 2007), no parece influir de manera relevante en la reacción estudiada, ya que proporciones de Pd⁰/Pdⁿ⁺, comprendidas entre 1,0 y 2,5, no parecen afectar ni a la actividad catalítica ni a la estabilidad del catalizador en reacción (Tabla 6.5).

Tabla 6.5. Contenido en fase activa de los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N.

Catalizador	Muestra	Metal _{bulk} (% w/w)	Metal _{superficie} (% w/w)	Pd ⁰	Pd ⁿ⁺
Pd/CA-P	Fresca	0,48	2,55	62	38
	Usada	0,42	3,66	72	28
Pd/CA-P _N	Fresca	0,52	0,86	49	51
	Usada	0,45	0,87	55	45

Con el fin de completar la caracterización de los catalizadores frescos, ambos fueron observados mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM). Las Figuras 6.8 y 6.9 muestran micrografías representativas de los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N. A pesar de que en una primera aproximación

la dispersión de la fase activa parecía muy superior en el catalizador de Pd/CA-P_N, tras el conteo de partículas y la determinación del tamaño medio de las mismas las diferencias no han sido tan considerables.

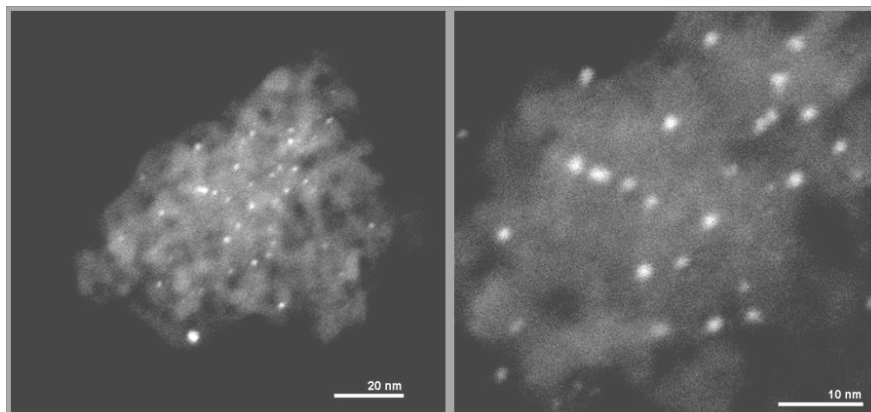


Figura 6.8. Micrografías obtenidas por STEM del catalizador de Pd/CA-P fresco.

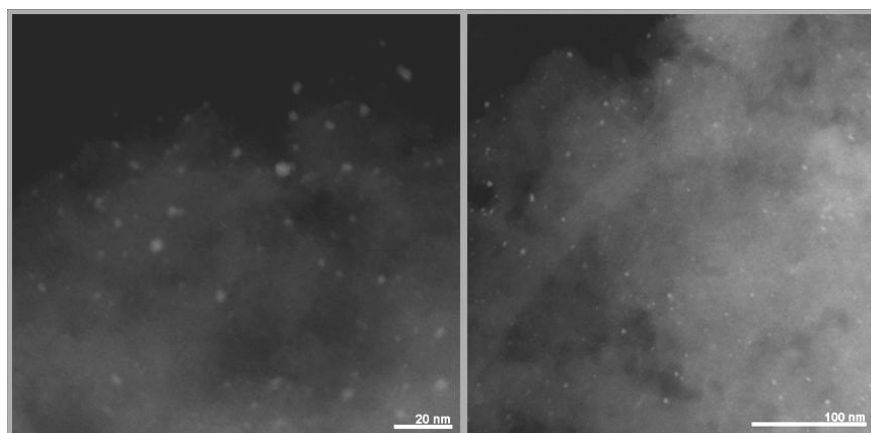


Figura 6.9. Micrografías obtenidas por STEM del catalizador de Pd/CA-P_N fresco.

La Figura 6.10 representa la distribución de tamaños de las partículas de Pd en ambos catalizadores. A pesar de que en ambos casos el 100 % de las partículas de metal se sitúan por debajo de los 7 nm, más del 80 % de las partículas presentes en el catalizador Pd/CA-P_N presentan un diámetro inferior a 3 nm frente al 65 % alcanzado por el catalizador Pd/CA-P. Empleando la ecuación 2.1 se determinó el diámetro medio de las partículas de Pd en los catalizadores, resultando 3,4 y 2,9 nm, para el catalizador Pd/CA-P y Pd/CA-P_N, respectivamente. A partir de estos valores se calculó la dispersión metálica (ecuación 2.2), que

resultó ser del 32 % para el catalizador de Pd/CA-P y del 38 % para el catalizador Pd/CA-P_N.

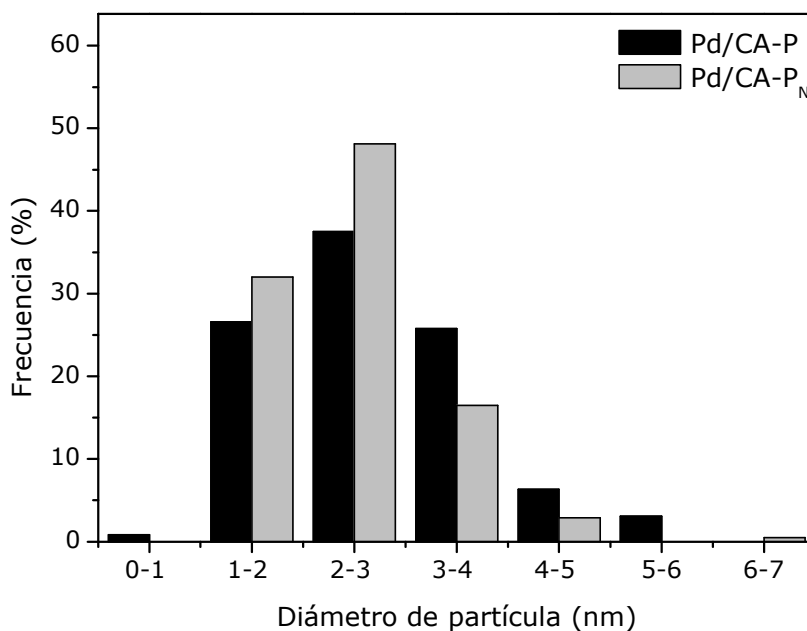


Figura 6.10. Distribución del tamaño de las partículas de Pd en los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N.

Estos resultados confirman que el tratamiento oxidante del carbón activo mejora la dispersión de la fase activa sobre el soporte, tal y como se determinó mediante XPS. Sin embargo, las diferencias en el tamaño de partícula de la fase activa entre los dos catalizadores no fueron tan apreciables como para mostrar comportamientos dispares en su actividad catalítica. Este hecho adquiere mayor relevancia si enfrentamos la actividad catalítica exhibida por estos catalizadores con la menor actividad mostrada por el catalizador de Pd/CA comercial, cuya dispersión se sitúa entorno al 18 %.

6.3. CATALIZADORES DE Rh SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVO

La actividad y estabilidad de los catalizadores de Rh soportado sobre carbón activo preparados en el laboratorio se evaluaron siguiendo las mismas pautas utilizadas en el estudio de los catalizadores de Pd soportados sobre carbón activo.

En las Figuras 6.11 y 6.12 se muestra la evolución de la concentración de 4-clorofenol y de los compuestos presentes en el efluente de reacción empleando catalizadores de Rh/CA-P y Rh/CA-P_N. Estas concentraciones permanecieron constantes durante las 100 h de duración del ensayo de reacción, lo que es indicativo de la estabilidad de la actividad catalítica de estos catalizadores en la reacción de hidrodecloración.

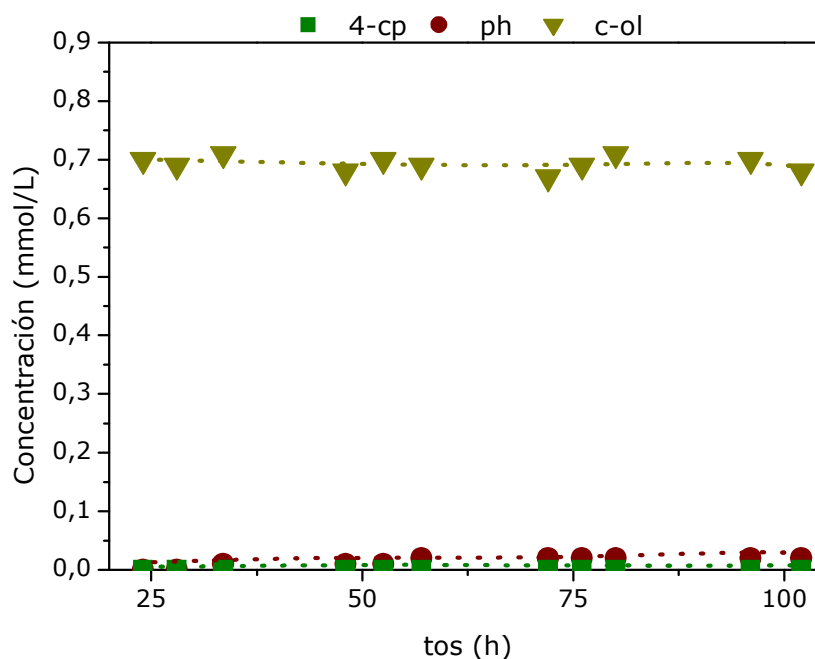


Figura 6.11. Evolución de los compuestos de reacción con el catalizador de Rh/CA-P.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

La conversión de 4-clorofenol alcanzada en ambos casos fue prácticamente total, lo que revela la elevada actividad de los catalizadores preparados si se compara con la conversión alcanzada con el catalizador de Rh/CA comercial en las mismas condiciones de reacción. Uno de los hechos más sorprendentes en el comportamiento de ambos sólidos es la diferencia en la selectividad a los productos de reacción (Figura 6.13). El efluente de reacción del catalizador de Rh/CA-P_N está formado por ciclohexanol, fenol y ciclohexanona, en menor medida. Esta

composición es indicativa de la mayor extensión de la reacción alcanzada con este catalizador, al resultar el catalizador de Rh/CA-P_N más activo que el de Rh/CA, y de la alta selectividad por fenol mostrada de manera general por los catalizadores soportados en carbón activo. Resulta sorprendente la aparición de ciclohexanol como producto mayoritario ($S_{c-ol} > 91\%$) en el efluente de reacción obtenido empleando el catalizador de Rh/CA-P, compuesto con mayor grado de hidrogenación y que presenta menor ecotoxicidad. Acompañando a este compuesto, se detectaron bajas concentraciones de fenol y de benceno en el efluente de reacción.

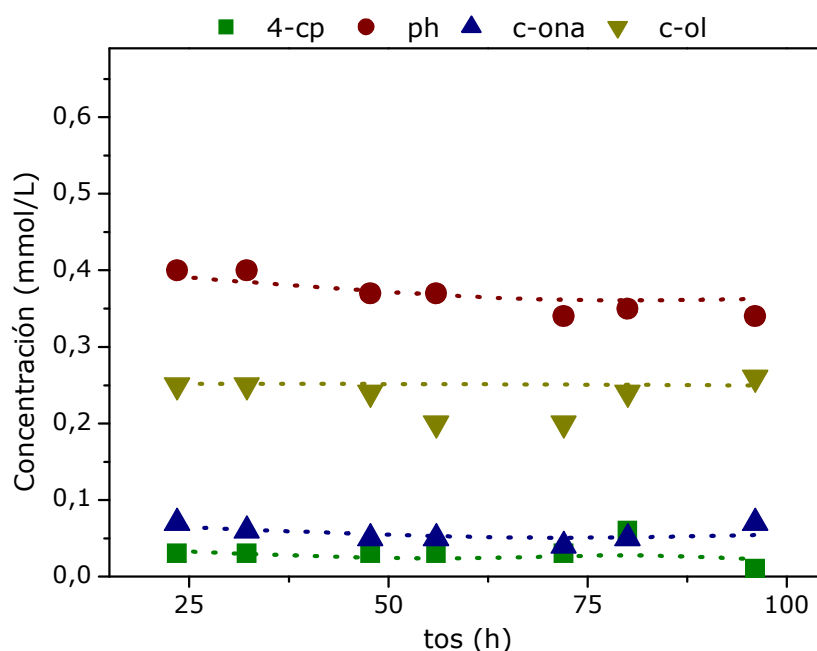


Figura 6.12. Evolución de los compuestos de reacción con el catalizador de Rh/CA-P_N.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

La presencia de benceno en reacciones de hidrogenación de fenoles ha sido descrita en reacciones realizadas en fase gas a temperaturas superiores a los 225 °C empleando catalizadores de NiMo/Al₂O₃ (Chon y Allen, 1991), Pt/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ (Talukdar et al., 1993) y Ni/SiO₂ (Shin y Keane, 1999). En todos los casos, la

producción de benceno está asociada a la hidrogenólisis de fenol y a la deshidratación de ciclohexanol y posterior dehidrogenación de ciclohexeno formado (Talukdar et al., 1993). Debido a la estabilidad de benceno en estas condiciones de reacción, su concentración en el medio de reacción permanece inalterable, al no producirse ninguna consecuente reacción de hidrogenación.

El efecto del tratamiento oxidante del soporte en la capacidad de adsorción del carbón activo vuelve a observarse en la Figura 6.13. Si tenemos en cuenta que en el efluente correspondiente al empleo del catalizador Rh/CA-P en reacción se ha detectado benceno, el descuadre en el balance de carbono es superior cuando el catalizador Rh/CA-P_N es utilizado en reacción.

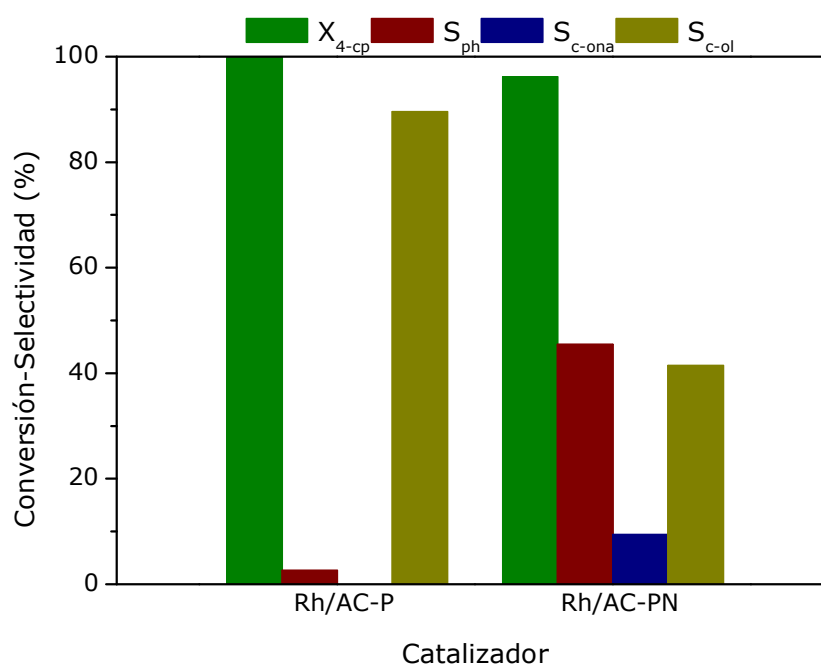


Figura 6.13. Conversión de 4-clorofenol y selectividad a los productos de reacción con los catalizadores de Rh/CA-P y de Rh/CA-P_N.

Condiciones de operación: T: 30 °C, P: 1 bar, τ : 21,6 kg_{cat}·h/mol, Q(H₂): 50 mLN/min, ω : 600 rpm, w: 3,1 g/L.

Los resultados de caracterización mostraron ciertas similitudes y algunas diferencias entre los catalizadores Rh/CA-P y Rh/CA-P_N. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ realizadas a estos catalizadores (Figura 6.14 y 6.15), se aproximan al tipo I de la clasificación BDDT y presentan un ciclo de histerésis H4, al igual que ocurría en la serie de catalizadores de Pd preparados en el laboratorio. Todos ellos se prepararon partiendo del mismo soporte y el tratamiento oxidativo del soporte no afectó, en ningún caso, a la estructura porosa del sólido. En la Tabla 6.6, se recogen las principales propiedades estructurales de estos sólidos. El uso de los catalizadores en reacción originó un descenso de la superficie específica de los mismos, hecho que se repite en todos los catalizadores soportados en carbón tras ser utilizados en reacción.

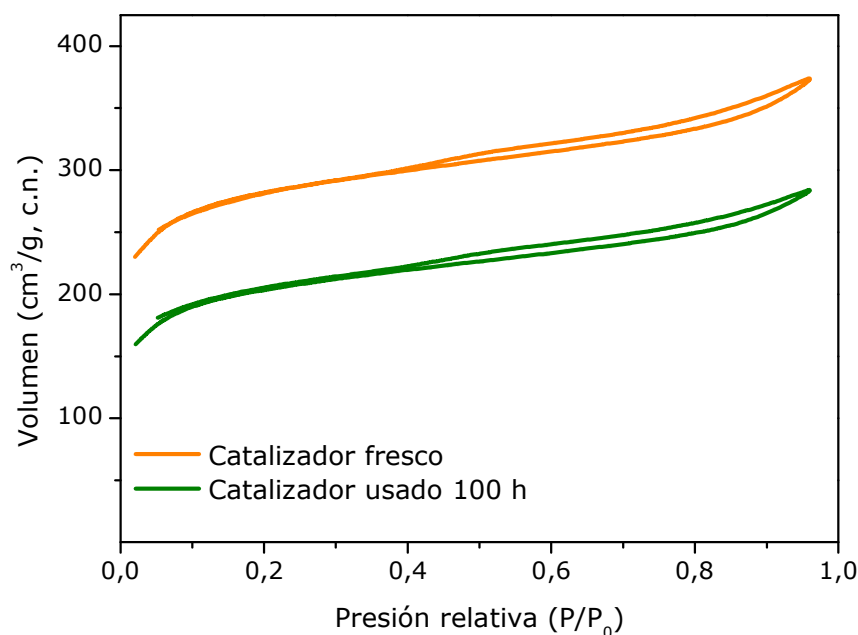


Figura 6.14. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del catalizador de Rh/CA-P.

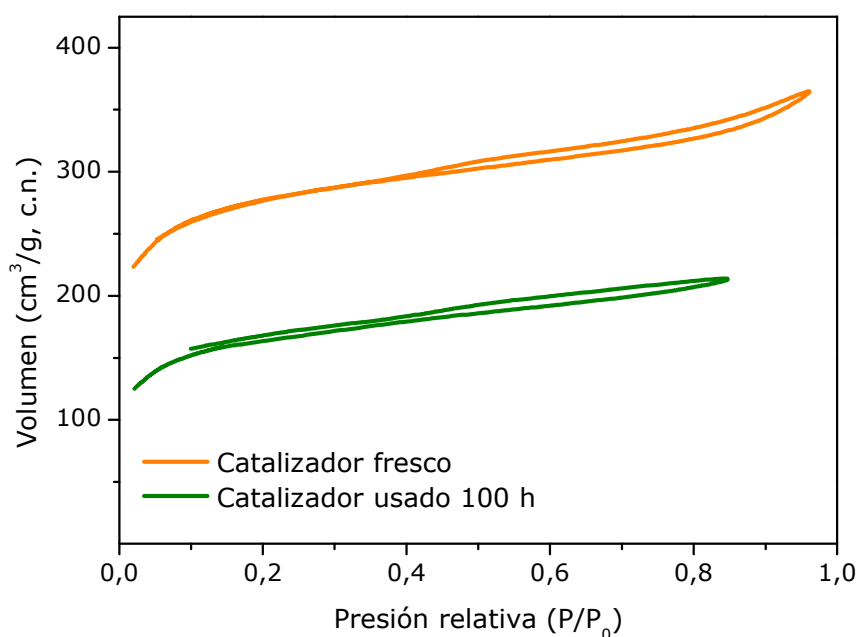


Figura 6.15. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K del catalizador de Rh/CA-P_N.

Tabla 6.6. Propiedades texturales de los catalizadores de Rh/CA-P y Rh/CA-P_N frescos y usados.

Catalizador	Muestra	Área BET (m ² /g)	Área Externa (m ² /g)	Volumen microporos (cm ³ /g)	Volumen mesoporos (cm ³ /g)
Rh/CA-P	Fresca	939	169	0,335	0,047
	Usada	800	167	0,275	0,045
Rh/CA-P _N	Fresca	1020	170	0,368	0,048
	Usada	598	152	0,199	0,041

Los resultados obtenidos en el análisis elemental (Tabla 6.7) son análogos a los observados con los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N. Los altos porcentajes de carbono presentes en el catalizador Rh/CA-P son consecuencia de la menor cantidad de grupos oxigenados presentes en este catalizador si se compara con el catalizador preparado sobre el carbón activo que ha sido sometido al tratamiento oxidante del soporte. Como ha sucedido repetidamente en todos los catalizadores

preparados tras ser usados en reacción, se detectó un aumento en el contenido de hidrógeno en el sólido al estar éste sometido a una atmósfera reductora durante el ensayo de estabilidad.

Tabla 6.7. Análisis elemental de los catalizadores de Rh/CA-P y Rh/CA-P_N frescos y usados.

Catalizador	Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Resto (%) [*]
Rh/CA-P	Fresca	87,6	0,63	0,74	0,68	9,85
	Usada	89,6	1,16	0,62	0,54	7,58
Rh/CA-P_N	Fresca	82,3	0,89	0,89	0,72	14,7
	Usada	83,6	1,27	0,76	0,55	13,3

^{*} Calculado como 100 – (C+H+N+S+M)

En el análisis de las curvas de TPD para estos catalizadores antes y después del uso (Figura 6.16 y 6.17) se detectó una mayor cantidad de grupos superficiales en el catalizador cuyo soporte fue sometido a un tratamiento oxidante con HNO₃. Tanto la cuantificación total de CO y CO₂ liberados por la oxidación de los grupos oxigenados que forman parte del catalizador, como la propia evolución de las curvas de desorción de ambos gases con la temperatura, antes y después de ser usados los catalizadores en reacción, coinciden con las descritas con los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N. Como consecuencia, las diferencias encontradas entre la composición del Rh/CA-P y Rh/CA-P_N no pueden justificar el diferente comportamiento mostrado por estos catalizadores en la reacción de hidrodecloración (Tabla 6.8).

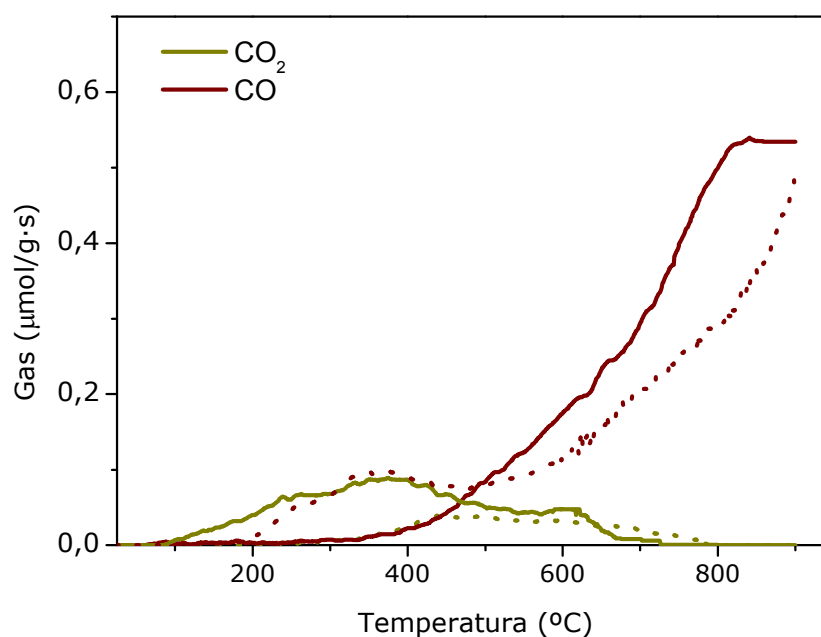


Figura 6.16. Curva TPD correspondiente a la desorción de CO y CO₂ del catalizador de Rh/CA-P fresco (línea continua) y usado (línea discontinua).

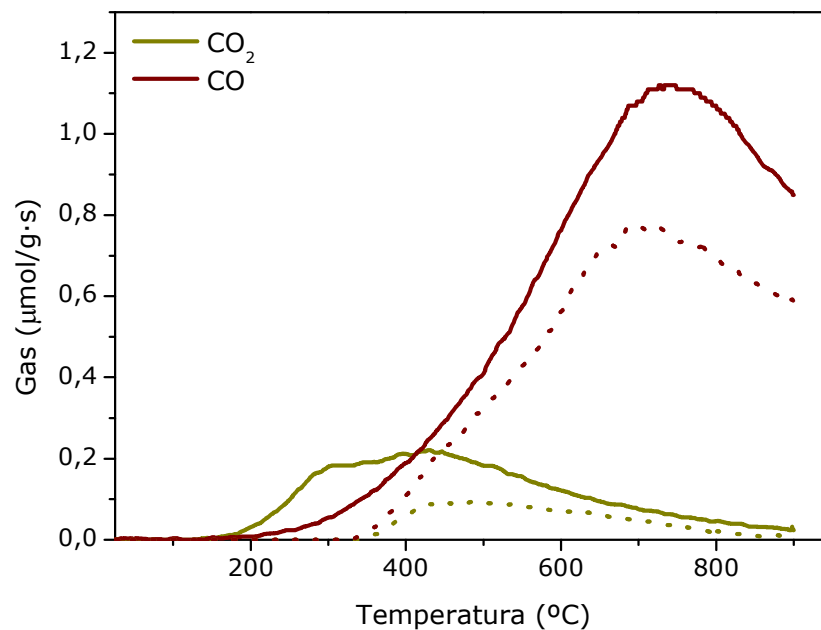


Figura 6.17. Curva TPD correspondiente a la desorción de CO y CO₂ del catalizador de Rh/CA-P_N fresco (línea continua) y usado (línea discontinua).

Tabla 6.8. Cantidades de CO y CO₂ desorbidas durante los análisis por TPD de los catalizadores de Rh/CA-P y Rh/CA-P_N frescos y usados.

Catalizador	Muestra	CO ₂ (μmol/g)	CO (μmol/g)
Rh/CA-P	Fresca	234	787
	Usada	71	646
Rh/CA-P_N	Fresca	496	2352
	Usada	169	1616

Los valores de concentración de Rh, tanto en el bulk como en la superficie del sólido, se recogen en la Tabla 6.9. El contenido de Rh en los catalizadores frescos se asemeja al contenido nominal. Sin embargo, el uso de estos catalizadores en reacción supuso la pérdida de más del 15 % de fase activa. Posiblemente, este hecho está relacionado con la lixiviación durante las primeras horas del ensayo del Rh peor anclado, siendo el resto estable en las condiciones de operación, por lo que no se observaron variaciones de la actividad entre la hora 25 y las 100 h de reacción. La concentración de Rh en superficie, que alcanza un valor de 0,82 % w/w para el catalizador de Rh/CA-P_N, corrobora el efecto que produce en la dispersión metálica la existencia de un mayor número de grupos oxigenados en el catalizador. En esta ocasión, los valores de concentración de Rh en la superficie de los catalizadores usados varían respecto a la concentración de los catalizadores frescos. En cuanto a la distribución de las especies de Rh, no existen diferencias significativas entre los catalizadores de Rh/CA-P y Rh/CA-P_N, frescos ni una vez utilizados en reacción (Figuras I.13-I.16 del Anexo I). Las proporciones de la especie metálica (Rh⁰) oscilan de 42 a 44 % en los catalizadores frescos, valor que aumenta como consecuencia del contacto de los catalizadores con un agente reductor alcanzando el 59 y 51 % para los catalizadores Rh/CA-P y Rh/CA-P_N, respectivamente. Este similar comportamiento mostrado por los dos catalizadores puede explicarse mediante la evolución de consumo de hidrógeno por los catalizadores con la temperatura (Figura II.7 y II.8 del Anexo II). Los picos de

consumo de hidrógeno a bajas temperaturas (125 – 200 °C) pueden ser debidos a esta ligera reducción del Rh, mientras que el consumo de hidrógeno a temperaturas superiores a 500 °C, ya detectado para los catalizadores de Pd soportado sobre carbón activo, se debe, probablemente, a la reacción con la superficie del carbón activo.

Tabla 6.9. Contenido en fase activa de los catalizadores de Rh/CA-P y Rh/CA-P_N.

Catalizador	Muestra	Metal _{bulk} (% w/w)	Metal _{superficie} (% w/w)	Rh ⁰	Rh ⁿ⁺
Rh/CA-P	Fresca	0,46	2,44	44	56
	Usada	0,38	2,04	59	41
Rh/CA-P_N	Fresca	0,51	0,82	42	58
	Usada	0,39	2,26	51	49

En la Figura 6.18 se muestran las micrografías obtenidas mediante STEM del catalizador de Rh/CA-P. En estas ilustraciones se observan con nitidez las partículas del metal, que se encuentra altamente disperso sobre la superficie del carbón.

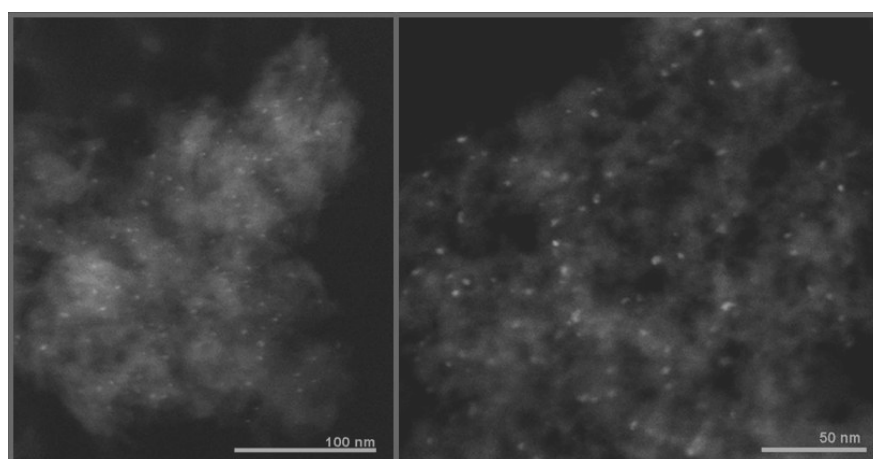


Figura 6.18. Micrografías obtenidas por STEM del catalizador de Rh/CA-P fresco.

En la Figura 6.19 se representa la distribución de tamaño de partícula del catalizador. El porcentaje más relevante de tamaño de las partículas de metal corresponde al intervalo de partícula comprendido entre 2 y 4 nm. La determinación del tamaño medio de partícula de metal (ecuación 2.1) y la dispersión metálica (ecuación 2.2), dio lugar a valores de 3,7 nm y 30 %, respectivamente. Estos valores fueron muy semejantes a los obtenidos con el catalizador de Pd/CA-P.

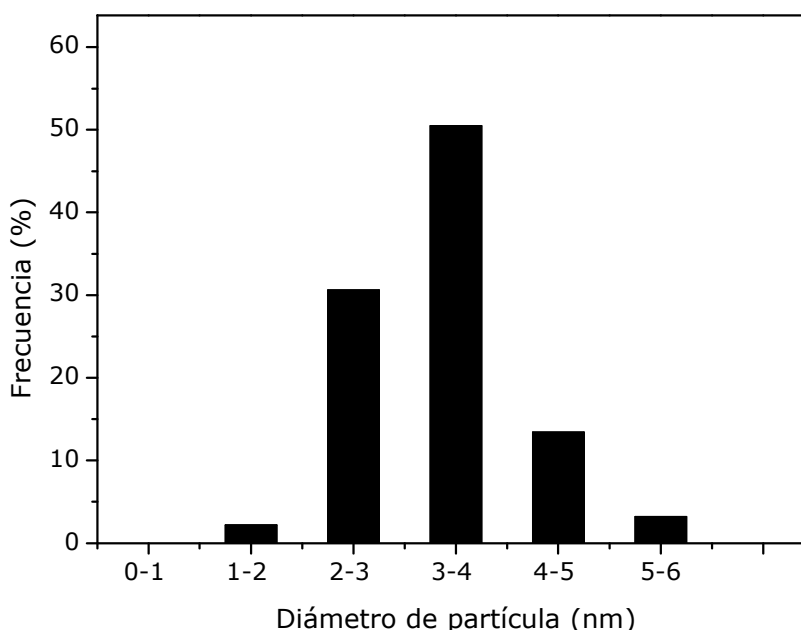


Figura 6.19. Distribución del tamaño de las partículas Rh en el catalizador de Rh/CA-P.

Por otra parte, en las micrografías realizadas al catalizador de Rh/CA-P_N, mediante STEM y TEM, fue imposible determinar el tamaño de las partículas de Rh presentes en el catalizador. El sólido se mostró muy homogéneo en todas las fotografías, no pudiéndose discernir entre el soporte, las partículas de Rh y las impurezas presentes en el catalizador. Sin embargo, en los análisis EDX realizados in-situ se detectó una importante concentración de Rh en la muestra. La Figura 6.20 muestra una micrografía del catalizador realizada a más aumentos mediante

TEM, en la que resulta posible distinguir pequeñas señales negras que podrían ser partículas de metal. En caso de ser así, el catalizador de Rh/CA-P_N presentaría un porcentaje importante de partículas de Rh de tamaño inferior a 1 nm. De esta manera, el tratamiento oxidante del soporte aumentaría de manera considerable la dispersión del catalizador, como ya fue observado, aunque en menor medida, en el catalizador de Pd/CA-P_N. Este hecho confirmaría lo propuesto por otros autores, que atribuyen una mayor relación de la actividad catalítica con el tamaño de partícula de metal en los catalizadores de Rh que en los catalizadores de Pd (del Angel et al., 1982, Coq y Figueres, 1987).

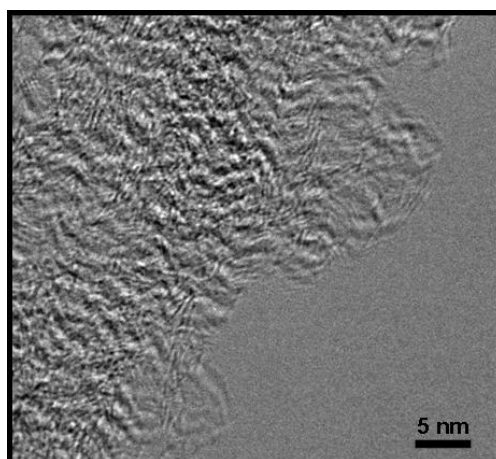


Figura 6.20. Micrografía obtenida por TEM del catalizador de Rh/CA-P_N fresco.

El posible aumento de dispersión, que no ha sido posible determinar cuantitativamente, no está relacionado con un aumento de la actividad catalítica exhibida por el catalizador Rh/CA-P_N. Es más, es posible afirmar que aunque los dos catalizadores de Rh son prácticamente igual de efectivos en la eliminación de 4-clorofenol, la mayor extensión de la reacción corresponde al catalizador Rh/CA-P. De acuerdo a estos resultados podría suponerse que el pequeño tamaño de las partículas de Rh presentes en el catalizador Rh/CA-P_N cuyo diámetro medio determinado mediante quimisorción de CO alcanzó el valor de 1,37 nm, podría favorecer su anclaje en lugares del catalizador poco accesibles para que se lleve a

cabo la reacción en fase líquida (mesoporo estrecho, microporo), resultando que una menor proporción de fase activa esté accesible para la reacción de hidrodecloración con el catalizador de Rh/CA-P_N si se compara con la cantidad de metal expuesto en el caso de utilizar Rh/CA-P como catalizador.

6.4. ECOTOXIDAD DE LOS EFLUENTES DE REACCIÓN

La aplicación del proceso de hidrodecloración catalítica empleando los catalizadores de Pd/CA-P, Pd/CA-P_N, Rh/CA-P y Rh/CA-P_N a presión y temperatura ambiente, a disoluciones acuosas que contienen 100 mg/L de 4-clorofenol permitió obtener una importante reducción de la ecotoxicidad en los efluentes de reacción. En la Tabla 6.10 se recogen los resultados obtenidos después de 100 h de reacción en los ensayos de estabilidad. Estos valores llegaron a ser 10 veces inferiores a los determinados en el efluente de partida (56 UT), y están íntimamente relacionados con la elevada conversión de 4-clorofenol alcanzada, que resultó ser superior al 96 % en todos los casos.

Los valores de la ecotoxicidad teórica, calculada aplicando la ecuación 2.4, resultaron ser ligeramente superiores a los valores de la ecotoxicidad medidos en el caso de los catalizadores de Pd, pero las diferencias encontradas no pueden confirmar la existencia de efectos antagónicos, ya que los valores de ecotoxicidad son extremadamente bajos en todos los casos. Estos efectos antagónicos han sido descritos previamente para efluentes de este tipo y suelen estar asociados a la presencia de ciclohexanol en el efluente de reacción (Díaz et al., 2007).

Tabla 6.10. Ecotoxicidad de los efluentes de reacción.

Catalizador	UT medida	UT teórica
Pd/CA-P	4,5	5,6
Pd/CA-P_N	3,5	5,8
Rh/CA-P	6,0	4,0*
Rh/CA-P_N	0,5	6,5

*Para su determinación no se ha tenido en cuenta el benceno detectado en el efluente.

Los resultados obtenidos para los catalizadores de Rh revelaron un aspecto interesante. La ecotoxicidad obtenida tras analizar el efluente resultante al emplear el catalizador Rh/CA-P en la reacción de hidrodecloración, fue superior a la determinada en la muestra de reacción obtenida con el catalizador de Rh/CA-P_N, la cual no presentó toxicidad en este tipo de análisis. Una vez que la conversión de 4-clorofenol es prácticamente total, la disminución de la toxicidad en este tipo de efluentes suele estar directamente relacionada con la concentración de ciclohexanol en el mismo, el cual es algo superior en el efluente correspondiente con el empleo del catalizador Rh/CA-P en la reacción, tal y como se recoge en los valores de la toxicidad calculada. Sin embargo, experimentalmente estos valores reflejaron una tendencia opuesta. Este interesante resultado puede ser consecuencia de dos efectos. Por una parte, la muestra obtenida con el catalizador Rh/CA-P contiene benceno, compuesto con una EC₅₀ de 21 mg/L (determinada experimentalmente mediante este test de ecotoxicidad), inferior a la que presentan el resto de compuestos que aparecen en el efluente de reacción, pero de gran estabilidad, que podría ocasionar un efecto sinérgico entre los compuestos que forman parte del efluente de reacción, de manera que la toxicidad del efluente pudiera ser superior a la esperada. Por otra parte, en la composición del efluente asociado al catalizador Rh/CA-P_N, se detectó una concentración importante de fenol y ciclohexanol en el medio de reacción junto con ciclohexanona, pero ni siquiera trazas de benceno pudieron ser detectadas en el mismo, por lo que en este caso un efecto antagónico

entre los compuestos que forman parte de este efluente podría ser el causante del valor de toxicidad obtenido.

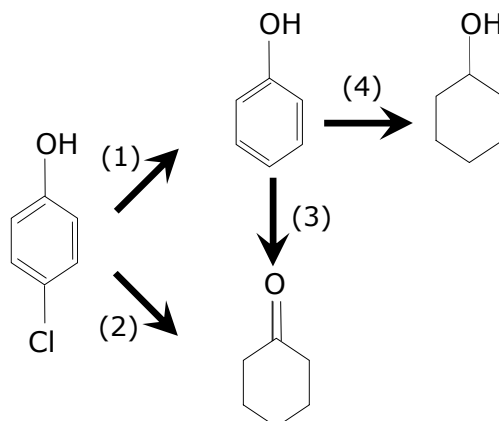
7. CONCLUSIONES

(CONCLUSIONS)

7. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados obtenidos en este trabajo se han extraído las siguientes conclusiones:

1. La hidrodecloración catalítica constituye una técnica efectiva para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados por compuestos organoclorados. La eliminación de 4-clorofenol en disolución acuosa empleando catalizadores de Pd, Pt y Rh soportados en alúmina o carbón activo, en condiciones suaves de temperatura y presión, dio lugar a la formación de fenol, ciclohexanona y ciclohexanol, compuestos que presentan una ecotoxicidad muy inferior a del compuesto de partida.
2. En el estudio de la selección de las variables de reacción se comprobó que ni la presión total del sistema de reacción (1 – 9 bar) ni el caudal de hidrógeno (25 – 100 mLN/min) originaron efecto alguno en la velocidad de reacción, mientras que variables como la temperatura, la velocidad de agitación y la concentración de catalizador resultaron ser relevantes para llevar a cabo la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol.
3. A partir de los datos de conversión y selectividad de los catalizadores de Pd, Pt y Rh soportados sobre alúmina se estableció el siguiente esquema de reacción, en el que el 4-clorofenol reacciona con H_2 para producir fenol (1) y ciclohexanona (2), la cual también se forma como consecuencia de la hidrogenación de fenol (3). En los casos en los que el ciclohexanol se detectó en el efluente de reacción, su formación es también atribuida a la hidrogenación de fenol (4).



4. La evaluación de la velocidad de transporte externa e interna de los reactivos mediante el cálculo de los números de Carberry gas-líquido y líquido-sólido, y del módulo de Weisz-Prater, permitió excluir las etapas de transferencia de materia como controlantes de la velocidad del proceso en las condiciones ensayadas.
5. Una vez deducido el esquema de reacción, y comprobado que la hidrodecloración de 4-clorofenol tiene lugar en régimen de control químico, se propuso el siguiente modelo cinético de pseudo-primer orden que logró describir adecuadamente tanto la desaparición de 4-clorofenol como la formación de los distintos productos de reacción.

$$\frac{dC_{4-cp}}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{4-cp}$$

$$\frac{dC_{ph}}{dt} = k_1 \cdot C_{4-cp} - (k_3 + k_4) \cdot C_{ph}$$

$$\frac{dC_{c-ona}}{dt} = k_2 \cdot C_{4-cp} + k_3 \cdot C_{ph}$$

$$\frac{dC_{c-ol}}{dt} = k_4 \cdot C_{ph}$$

El modelo se ajustó adecuadamente a los resultados experimentales, originando parámetros cinéticos con sentido físico y estadístico. La energía de activación aparente para la desaparición de 4-clorofenol, determinada entre 20 y 40 °C, se situó en el intervalo comprendido entre 47 y 58 kJ/mol.

6. Los catalizadores comerciales de Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ y Rh/Al₂O₃, resultaron activos en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol, exhibiendo el catalizador de Pt/Al₂O₃ la menor actividad. En los estudios de actividad realizados con los catalizadores comerciales de Pd/CA y Rh/CA, éste último fue el menos activo. Comparando los resultados de actividad obtenidos con estos catalizadores se puso de manifiesto que el soporte apenas presenta influencia en la actividad del catalizador, siendo el metal el principal responsable de ésta. Del estudio del comportamiento de los metales más activos, Pd y Rh, se observó que el Pd favorece selectivamente la ruptura del enlace C-Cl, mientras que el Rh promueve tanto la ruptura de ese enlace como la hidrogenación del anillo aromático.
7. Los catalizadores comerciales de Pd/Al₂O₃, Pd/CA y Rh/CA mantuvieron constante su actividad en ensayos de larga duración. La caracterización de los catalizadores después de reacción mostró diferencias en su estructura porosa, ligeras variaciones en el contenido en fase activa y cambios en la proporción de las distintas especies metálicas en superficie, que no afectaron a su actividad catalítica.
8. En los catalizadores de Pd y Rh preparados en el laboratorio (Pd/CA-P, Pd/CA-P_N, Rh/CA-P y Rh/CA-P_N), el tratamiento oxidante aplicado al carbón activo utilizado como soporte en los catalizadores de la serie P_N permitió obtener una mayor dispersión y una mejor distribución de la fase activa. Sin embargo, la actividad del catalizador de Rh/CA-P_N disminuyó respecto a la

obtenida con el catalizador de Rh/CA-P. Este efecto puede estar relacionado con la disminución de la cantidad de centros activos accesibles a los reactivos. En el caso de los catalizadores de Pd/CA-P y Pd/CA-P_N no se observaron diferencias apreciables en la actividad

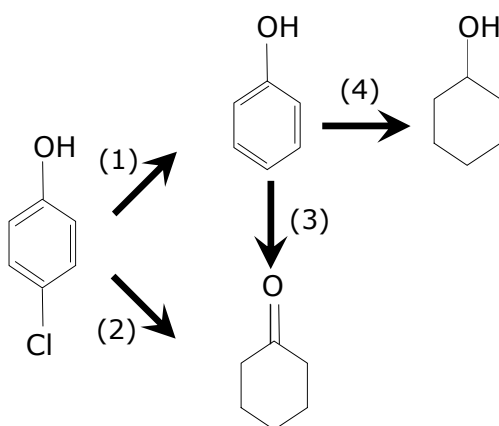
9. Utilizando los catalizadores comerciales de Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃ y Pd/CA y todos los catalizadores preparados (30 °C, 1 bar, 21,6 kg_{cat}·h/mol), la conversión de 4-clorofenol alcanzó valores superiores al 90 %. En estos casos se produjeron reducciones de la ecotoxicidad del efluente muy significativas, resultando valores de ecotoxicidad muy inferiores a los establecidos por la Comunidad de Madrid de cara a su vertido a la red integral de saneamiento

En resumen, tras el estudio de la actividad mostrada por diferentes catalizadores en la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol, la alta actividad exhibida por los catalizadores de Rh soportados en carbón activo preparados en el laboratorio, junto con su elevada selectividad a ciclohexanol, producto de menor ecotoxicidad y de mayor biodegradabilidad, los convierten en los catalizadores idóneos para llevar a cabo la reacción de hidrodecloración aplicada al tratamiento de aguas.

CONCLUSIONS

The results presented in this work support the following conclusions:

1. Hydrodechlorination with precious metal catalysts is a feasible method for the treatment of chlorinated compounds in aqueous solutions. The removal of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd, Pt and Rh catalysts supported on alumina or activated carbon at mild conditions, produced phenol, cyclohexanone and cyclohexanol as reaction products. All these compounds present much lower toxicity than 4-chlorophenol.
2. With regard to the operating conditions, the hydrogen pressure and the hydrogen flow-rate did not show any relevant effect on 4-chlorophenol conversion, while the temperature, stirring velocity and catalyst loading showed a significant influence.
3. Looking at the 4-chlorophenol conversion and selectivity towards reaction products obtained with Pd, Pt and Rh/Al₂O₃ catalysts, the following reaction scheme based on a parallel-series pathway was established, where 4-chlorophenol is converted to phenol (1) and cyclohexanone (2), and hydrogenation of phenol leads to cyclohexanone (3) and cyclohexanol (4).



4. From external and internal mass transfer rates, Carberry number gas-liquid and liquid-solid and Weisz-Prater module were determined. According to these values, the effects of external and internal mass transfer were found irrelevant so confirming that the process takes place under kinetic control at the operating conditions used in the experiments.
5. Taking into account the proposed reaction pathway and that the reaction takes place under kinetic regime, the following kinetic model based on pseudo-first order dependence on 4-chlorophenol was proposed and validated:

$$\frac{dC_{4-cp}}{dt} = -(k_1 + k_2) \cdot C_{4-cp}$$

$$\frac{dC_{ph}}{dt} = k_1 \cdot C_{4-cp} - (k_3 + k_4) \cdot C_{ph}$$

$$\frac{dC_{c-ona}}{dt} = k_2 \cdot C_{4-cp} + k_3 \cdot C_{ph}$$

$$\frac{dC_{c-ol}}{dt} = k_4 \cdot C_{ph}$$

A good fit of the kinetic model to experimental results was obtained. The apparent activation energy for 4-chlorophenol disappearance gave values between 47 and 58 kJ/mol in the temperature range studied (20 – 40 °C).

6. The Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ and Rh/Al₂O₃ commercial catalysts showed activity being the Pt/Al₂O₃ the least active. On the other hand, in the activity study of the Pd/CA and Rh/CA commercial catalysts, the latter showed low activity. The results suggest that the hydrodechlorination reaction was not dependent on the support, while it was very influenced by the metal used as active phase. The comparison between the behaviour of Pd and Rh catalysts indicated that Pd favors predominantly a progressive scission of the C-Cl

bond while Rh promotes both, the breakdown of the C-Cl and leads to a higher hydrogenation of the aromatic ring.

7. The Pd/Al₂O₃, Pd/CA and Rh/CA commercial catalysts exhibited a high stability in long-term experiments. The differences in BET area, the slight leaching of the active phase and the variation in the M⁰/Mⁿ⁺ ratio observed between fresh and used catalysts, did not affect the catalyst activity. This was not the case for the Rh/Al₂O₃ catalyst which showed a significant deactivation.
8. Own-made Pd/CA-P_N and Rh/CA-P_N catalysts, prepared over activated carbon previously subjected to oxidative treatment with nitric acid, showed a high dispersion of the active phase. However, the Rh/CA-P_N activity was lower than that of Rh/CA-P (support not pretreated). This fact could be related to the lower amount of active sites accessible to the reactants. In the case of own-made Pd catalysts (Pd/CA-P and Pd/CA-P_N) differences in the activity were not observed.
9. The commercial Pd/Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Pd/CA and all the own-made catalysts led to 4-chlorophenol conversions higher than 90 % at 30 °C, 1 bar and 21,6 kg_{cat}·h/mol space-time. Besides, an important reduction of the ecotoxicity was obtained.

The own-made Rh catalysts exhibited, in addition to a high activity, the highest selectivity to cyclohexanol. This compound has the lowest ecotoxicity value and is fairly more biodegradable than the other reaction products. From this consideration, these catalysts should be preferred for the treatment of chlorophenols-bearing wastewaters by catalytic hydrodechlorination.

8. RECOMENDACIONES

8. RECOMENDACIONES

La experiencia alcanzada tras el desarrollo del presente trabajo de investigación permite sugerir las siguientes líneas futuras de trabajo:

- ✓ Los estudios que forman parte de esta Tesis Doctoral parecen indicar que la reacción de hidrodecloración de 4-clorofenol catalizada por Rh es más sensible a la estructura que la catalizada por Pd, por lo que sería interesante realizar un análisis en profundidad sobre la influencia, en la actividad catalítica, del tamaño de partícula de metal cuando se emplean catalizadores de Rh en la reacción.

- ✓ Diversos autores han establecido que la adicción de una base al medio de reacción disminuye el efecto negativo que el HCl puede ocasionar en el catalizador. A pesar de que en este estudio no se ha observado ese efecto negativo, sería conveniente estudiar la actividad y estabilidad de los catalizadores empleados en este trabajo, en medio básico, con el fin de determinar si se producen mejoras en las mismas. Asimismo, sería interesante llevar a cabo la reacción a pH superior a 9, mediante la adicción de una base o alimentando una disolución tampón, momento a partir del cual el 4-clorofenol se encuentra disociado en medio acuoso, favoreciéndose la existencia de la especie clorofenolato en el medio que es considerada más reactiva.

- ✓ El uso de catalizadores bimetálicos es cada vez más habitual. De acuerdo con el comportamiento específico que han mostrado el Pd y el Rh en la reacción de hidrodecloración, la preparación de catalizadores bimetálicos formados por Pd y Rh como fase activa, con

un porcentaje total en metales no superior al 0,5 % w/w, y su empleo en la reacción de hidrodecloración podrían dar lugar a resultados interesantes de actividad y selectividad.

- ✓ Los compuestos clorofenólicos no suelen aparecer aislados en un efluente industrial por lo que convendría extender la aplicación del tratamiento a corrientes acuosas que contengan otros compuestos (otros clorofenoles, nitrofenoles, cresoles), con el fin de determinar las posibilidades de aplicación de esta tecnología para el tratamiento de corrientes más complejas.

9. NOMENCLATURA

9. NOMENCLATURA

2-cp	2-clorofenol	
3-cp	3-clorofenol	
4-cp	4-clorofenol	
2,3-cp	2,3-diclorofenol	
2,4-cp	2,4-diclorofenol	
2,5-cp	2,5-diclorofenol	
2,6-cp	2,6-diclorofenol	
3,4-cp	3,4-diclorofenol	
3,5-cp	3,5-diclorofenol	
2,4,5-cp	2,4,5-triclorofenol	
a_p	Relación entre la superficie externa y el volumen del sólido	m^2/m^3
a_v	Relación volumétrica gas-líquido	m^2/m^3
A_0	Factor pre-exponencial o factor de frecuencia	$\text{min}^{-1}; \text{h}^{-1}; \text{L/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$
BDDT	Clasificación de isothermas de Brunauer, Deming, Deming y Teller	
c-ol	Ciclohexanol	
c-ona	Ciclohexanona	
cp	Clorofenol	
CA	Carbón activo	
Ca_{G-L}	Número de Carberry para determinar las limitaciones en la transferencia de materia gas-líquido	
Ca_{L-S}	Número de Carberry para determinar las limitaciones en la transferencia de materia líquido-sólido	
C_i	Concentración de especies i	$\text{mg/L}; \text{mmol/L}$
C_i^*	Concentración en equilibrio de especies i	mmol/L
CC	Concentración de carbono	mg/L
CCI	Concentración de cloruros	mg/L
CF	Controlador de flujo	
CFCs	Clorofluorocarbonados	
CG	Cromatógrafo de gases	
CL_{50}	Concentración letal al 50 %	$\mu\text{g/L}$
COT	Carbono orgánico total	
CP	Controlador de presión	
CT	Controlador de temperatura	
d	Diámetro	m
d_i	Diámetro de las partículas de metal	nm

d_I	Diámetro del agitador	m
d_p	Diámetro de partícula	μm ; m
D	Dispersión metálica	%
D_m	Difusividad molecular	cm^2/s ; m^2/s
D_e	Difusividad efectiva	m^2/s
DL_{50}	Dosis letal al 50 %	mg/kg
DTI	Detector de trampa de iones	
e	Potencia suministrada por unidad de masa	m^2/s^3
E_a	Energía de activación aparente	kJ/mol
EC_{50}	Concentración de extinción al 50 %	mg/L
EDX	Espectrómetro de energía dispersiva de rayos X	
EPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (US EPA)	
F_i	Caudal molar de la especie i	mmol/h
FDTR	Función de distribución de tiempos de residencia	
FID	Detector de ionización de llama	
FWHM	Anchura de pico a la mitad de la altura	
g	Aceleración de la gravedad ($9,8 \text{ m/s}^2$)	
H	Constante de Henry	
HDC	Hidrodecloración catalítica	
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución	
I_0	Emisión de luz de una muestra que no ha estado en contacto con bacterias	
I_t	Emisión de luz de una muestra que ha estado en contacto con bacterias durante un tiempo t	
IC_{50}	Concentración de muestra, en porcentaje de dilución, que provoca el 50% de inhibición del microorganismo	%
ICP-MS	Espectrometría de masas de plasma con acoplamiento inductivo	
IQ	Indicador de caudal	
k	Constante cinética	min^{-1} ; h^{-1} ; $\text{L/kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$
k_1	Constante cinética de hidrogenación de 4-clorofenol a fenol	h^{-1} ; $\text{L/kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$
k_2	Constante cinética de hidrogenación de 4-clorofenol a ciclohexanona	h^{-1} ; $\text{L/kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$
k_3	Constante cinética de hidrogenación de fenol a ciclohexanona	h^{-1} ; $\text{L/kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$
k_4	Constante cinética de hidrogenación de fenol a ciclohexanol	h^{-1} ; $\text{L/kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$
K_a	Constante de disociación ácido-base	

K_l	Coeficiente de transporte de materia gas-líquido	m/s
K_s	Coeficiente de transporte de materia líquido-sólido	m/s
L	Espesor de la capa activa en los catalizadores soportados sobre alúmina	μm
M	Metal (fase activa)	
MS	Detector de masas	
n_i	Número de partículas metálicas con diámetro d_i	
N	Velocidad de agitación	s^{-1}
N_A	Número de Avogrado ($6,023 \cdot 10^{23}$ átomos/mol)	
N_p	Número de potencia	
OMS	Organización Mundial de la Salud	
ph	Fenol	
P	Presión	bar
P_i	Presión parcial	bar
P_c	Consumo de energía por unidad de tiempo	W
P_M	Peso molecular	g/mol
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catalizador comercial de Pd soportado en alúmina	
Pd/CA	Catalizador comercial de Pd soportado en carbón activo	
$\text{Pd}/\text{CA-P}$	Catalizador preparado de Pd soportado en carbón activo	
$\text{Pd}/\text{CA-P}_N$	Catalizador preparado de Pd soportado en carbón activo sometido a un tratamiento oxidante con ácido nítrico	
$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catalizador comercial de Pt soportado en alúmina	
PCB's	Policlorobifenilos	
PTFE	Politetrafluoroetileno	
Q	Caudal	L/h ; m^3/s
r	Velocidad de reacción	$\text{mol}/\text{L}\cdot\text{s}$; $\text{mmol}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$
R	Constante universal de los gases ideales ($8,314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)	
R_i	Velocidad de producción	$\text{mmol}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$
R_{50}	Velocidad de consumo de un reactivo hasta alcanzar el 50 % de conversión del mismo	$\text{mmol}/\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$
R_{max}	Velocidad de reacción máxima	$\text{mmol}/\text{L}\cdot\text{min}$
R_{obs}	Velocidad de reacción observada	$\text{mmol}/\text{L}\cdot\text{min}$
R_t	Factor de corrección en el test de ecotoxicidad	
Re	Número de Reynolds	
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Catalizador comercial de Rh soportado en alúmina	
Rh/CA	Catalizador comercial de Rh soportado en carbón activo	
$\text{Rh}/\text{CA-P}$	Catalizador preparado de Rh soportado en carbón activo	
$\text{Rh}/\text{CA-P}_N$	Catalizador preparado de Rh soportado en carbón activo sometido a un tratamiento oxidante con ácido nítrico	

S_i	Selectividad al compuesto i	%
S_c	Número de Schmidt	
S_h	Número de Sherwood	
SBR	Reactor secuencial discontinuo	
SEM	Microscopía electrónica de barrido	
STEM	Microscopía electrónica de transmisión y barrido	
t	Tiempo	min; h
tos	Tiempo en operación	h
T	Temperatura	°C; K
TCD	Detector de conductividad térmica	
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	
TPD	Desorción a temperatura programada	
TPR	Reducción a temperatura programada	
TXRF	Fluorescencia de rayos X por reflexión total	
u_g	Velocidad superficial del gas	m/s
UASB	Reactor anaerobio de manto de fango con flujo ascendente	
UT	Unidades de toxicidad	
UV	Ultravioleta	
v/v	Relación volumen/volumen	%
V_i	Volumen molar del soluto i a su temperatura normal de ebullición	cm ³ /mol
V_L	Volumen de líquido	L; m ³
VA	Válvula antirretorno	
w	Concentración de catalizador	kg/m ³ ; g/L
w/v	Relación masa/volumen	
w/w	Relación masa/masa	
W	Masa de catalizador	kg
X	Conversión	%
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	

Símbolos griegos

Φ	Factor de asociación del disolvente (2,6 para el agua)	
γ	Relación de emisión de luz a tiempo 0 y tiempo t en el ensayo de ecotoxicidad	
η	Factor de efectividad	
μ_L	Viscosidad del líquido	cP; kg/m·s
θ	Tiempo adimensional	
ρ_L	Densidad del líquido	kg/m ³

ρ_M	Densidad del metal	g/cm^3
ρ_p	Densidad de partícula	kg/m^3
σ_L	Tensión superficial del líquido	$\text{N}\cdot\text{m}$
σ_M	Área efectiva de un átomo de metal	$\text{m}^2/\text{átomo}$
ω	Velocidad de agitación	rpm
τ	Tiempo espacial	$\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{h}/\text{mmol}$
Φ_S	Número de Weisz-Prater	

Subíndices

0	Condiciones iniciales
4-cp	4-clorofenol
cat	Catalizador
c-ol	Ciclohexanol
c-ona	Ciclohexanona
i	Especie química
g	Gas
L	Líquido
p	Partícula
ph	Fenol
t	Tiempo

Superíndices

0	Estado metálico
n+	Estado electrodeficiente

10. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

Abe, K., Tanaka, K. *Degradation of phenol, asulam and lignin in aqueous solution by ozonation*. Toxicological and Environmental Chemistry, **1996**, 54, 187.

Aksoylu, A.E., Madalena, M., Freitas, A., Figueiredo, J.L. *Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon. I. The effects of support modification and impregnation strategy*. Applied Catalysis A: General, **2000**, 192, 29.

Aksoylu, A.E., Madalena, M., Freitas, A., Pereira, F.R., Figueiredo, J.L. *The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts*. Carbon, **2001**, 39, 175.

Aksu, Z., Yener, J. *A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents*. Waste Management, **2001**, 21, 695.

Akçay, M. *Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution*. Journal of Colloid and Interface Science, **2004-a**, 280, 299.

Akçay, M., Akçay, G. *The removal of phenolic compounds from aqueous solutions by organophilic bentonite*. Journal of Hazardous Materials, **2004-b**, 113, 191.

Akçay, M. *Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations*. Journal of Colloid and Interface Science, **2006**, 296, 16.

Al Momani, F., Gonzalez, O., Sans, C., Esplugas, S. *Combining photo-Fenton process with biological sequencing batch reactor for 2,4-dichlorophenol degradation*. Water Science and Technology, **2004**, 49, 293.

Al Momani, F., Sans, C., Contreras, S., Esplugas, S. *Degradation of 2,4-dichlorophenol by combining photo-assisted Fenton reaction and biological treatment*. Water Environment Research, **2006**, 78, 590.

Ali, M., Sreekrishnan, T.R. *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review*. Advances in Environmental Research, **2001**, 5, 175.

Alonso, F., Beletskaya, I.P., Yus, M. *Metal-mediated reductive hydrodehalogenation of organic halides*. Chemical Reviews, **2002**, 102, 4009.

Amorim, C., Keane, M.A. *Effect of surface acid groups associated with amorphous and structured carbon on the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzenes*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **2008**, 83, 662.

del Angel, G., Coq, B., Figueras, F. *Influence of particle size and support on the catalytic properties of supported rhodium*. Studies in surface Science and Catalysis, **1982**, 11, 83.

Aramendía, M.A., Boráu, V., García, I.M., Jiménez, C., Marinas, J.M., Urbano, F.J. *Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodebromination of bromobenzene over palladium supported catalysts: activity and deactivation*. Applied Catalysis B: Environmental, **1999**, 20, 101.

Aramendía, M.A., Burch, R., García, I.M., Marinas, A., Marinas, J.M., Southward, B.W.L., Urbano, F.J. *The effect of the addition of sodium compounds in the liquid-*

phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, **2001**, 31, 163.

Ardila, A.N., Montes de Correa, C. *Una revisión bibliográfica sobre hidrodechloración catalítica en fase líquida*. Ingeniería e Investigación, **2007**, 27, 52.

Armenante, P.M., Kafkewitz, D., Lewandowski, G.A., Jou, C.-J. *Anaerobic/Aerobic treatment of halogenated phenolic compounds*. Water Research, **1999**, 33, 681.

Azzam, M.O., Al-Tarazi, M., Tahboub, Y. *Anodic destruction of 4-chlorophenol solution*. Journal of Hazardous Materials, **2000**, 75, 99.

Bacardit, J., Garcia-Molina, V., Bayarri, B., Gimenez, J., Chamarro, E., Sans, C., Esplugas, S. *Coupled photochemical-biological system to treat biorecalcitrant wastewater*. Water Science and Technology, **2007**, 55, 95.

Baillod, C.R., Faith, B.M., Masi, O. *Fate of specific pollutants during wet oxidation and ozonation*. Environmental Progress, **1982**, 1, 217.

Balko, E.N., Przybylski, E., Von Trentini, F. *Exhaustive liquid-phase catalytic hydrodehalogenation of chlorobenzenes*. Applied Catalysis B: Environmental, **1993**, 2, 1.

Barbeni, M., Minero, C., Pelizzetti, E., Borgarello, E., Serpone, N. *Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$)*. Chemosphere, **1987**, 16, 2225.

Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hager, S., Klare, M., Krutzler, T., Malato, S., Maletzky, P. *The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments*. Catalysis Today, **1999**, 53, 131.

Bayarri, B., Gonzalez, O., Maldonado, M.I., Gimenez, J., Esplugas, S. *Comparative study of 2,4-dichlorophenol degradation with different advanced oxidation processes*. Journal of Solar Energy Engineering, **2007**, 129, 60.

Benedetti, C., Gluntz, C., Robert, P., Stefanini, M. *Removal of organic compounds from industrial wastewaters or suspensions using water immiscible liquid carboxylic acids*. Fr. Demande, **1987**, 9 pp.

Bengtson, G., Scheel, H., Theis, J., Fritsh, D. *Catalytic membrane reactor to simultaneously concentrate and react organics*. Chemical Engineering Journal, **2002**, 85, 303.

Benítez, J.L., del Angel, G. *Catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene in liquid phase*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **1999**, 66, 13.

Benítez, F.J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J. *Chemical decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by ozone, Fenton's reagent, and UV radiation*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **1999**, 38, 1341.

Benítez, F.J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J. *Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes*. Chemosphere, **2000**, 41, 1271.

Benítez, F.J., Beltrán-Heredia, J., Acero, J.L., Rubio, F.J. *Oxidation of several chlorophenolic derivatives by UV irradiation and hydroxyl radicals*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **2001**, 76, 312.

Bilgili, M.S. *Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis*. Journal of Hazardous Materials B. **2006**, 137, 157.

Bonarowska, M., Burda, B., Juszczak, W., Pielaszek, J., Kowalczyk, Z., Karpinski, Z. *Hydrodechlorination of CCl₂F₂ (CFC-12) over Pd-Au/C catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, **2001**, 35, 13

Boule, P., Guyon, C., Lemaire, J. *Photochemistry and environment. VI. Direct phototransformation of chlorophenols and interactions with phenol on UV exposure in aqueous solutions*. Toxicological and Environmental Chemistry, **1984**, 7, 97.

Brillas, E., Saucedo, R., Casado, J. *Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectron-Fenton, and peroxi-coagulation processes*. Journal of the Electrochemical Society, **1998**, 145, 759..

Brinkman, D.W., Dickson, J.R., Wilkinson, D. *Full-scale of polychlorinated biphenyls in the presence of used lubricating oils*. Environmental Science and Technology, **1995**, 29, 87.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. *A theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society, **1940**, 62, 1723.

Buitrón, G., Capdeville, B., Horny, P. *Improvement and control of the microbial activity of a mixed population for degradation of xenobiotic compounds*. Water Science and Technology, **1994**, 29, 317.

Buitrón, G., Soto, G., Vite, G., Moreno, J. *Strategies to enhance the biodegradation of toxic compounds using discontinuous processes*. Water Science and Technology, **2001**, 43, 283.

Buitrón, G., Schoeb, M-E., Moreno-Andrade, I., Moreno, J.A *Evaluation of two control strategies for a sequencing batch reactor degrading high concentration peaks of 4-chlorophenol*. Water research, **2005**, 39, 1015.

Butt, J. B. Reaction kinetics and reactor design, (1st edition). New York: Marcel Dekker, Inc., **1980**.

Calvo, L. *Empleo de carbones activos como soportes catalíticos para la hidrodechloración de clorofenoles en aguas*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, **2004**.

Calvo, L., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Gilarranz, M.A., Rodríguez, J.J. *Treatment of chlorophenols-bearing wastewaters through hydrodechlorination using Pd/activated carbon catalysts*. Carbon, **2004**, 42, 1377.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J. *Effects of support surface composition on the activity and selectivity of Pd/C catalysts in aqueous-phase hydrodechlorination reactions*. Industrial Engineering Chemical Research, **2005**, 44, 6661.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J. *Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports*. Applied Catalysis B: Environmental, **2006**, 67, 68.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J. *Hydrodechlorination of alachlor in water using Pd, Ni and Cu catalysts supported on activated carbon*. Applied Catalysis B: Environmental, **2008**, 78, 259.

Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J. *Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd/activated carbon catalyst*. Journal of Hazardous Materials, **2009**, 161, 842.

Campos, J.M., en: Faraldos, M., Goberna, C. (Eds.), Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, **2002**.

Carberry, J.J. *The catalytic effectiveness factor under non-isothermal conditions*. AIChE Journal, **1961**, 7, 350.

Centi, G., Perathoner, S., Torre, T., Verduna, M.G. *Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysis*. Catalysis Today, **2000**, 55, 61.

Chaliha, S., Bhattacharayya, K.G. *Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41*. Chemical Engineering Journal, **2008-a**, 139, 575.

Chaliha, S., Bhattacharyya, K.G., Paul, P. *Catalytic destruction of 4-chlorophenol in water*. Clean: Soil, Air, Water, **2008-b**, 36, 488.

Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S. *Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability*. Water Research, **2001**, 35, 1047.

Chen, C.Y., Lu, C.L. *An analysis of the combined effects of organic toxicants*. Science of the Total Environment, **2002**, 289, 123.

Chern, J-M., Wu, C-Y. *Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH and alcohol*. Water Research, **2001**, 35, 4159.

Chon, S., Allen, D.T. *Catalytic hydroprocessing of chlorophenols*. AIChE Journal, **1991**, 37, 1730.

Cobo, M., Quintero, A., Montes de Correa, C. *Liquid phase dioxin hydrodechlorination over Pd/ γ -Al₂O₃*. Catalysis Today, **2008**, 133–135, 509.

Collins, G., Foy, C., McHugh, S., O'Flaherty, V. *Anaerobic treatment of 2,4,6-trichlorophenol in an expanded granular sludge bed-anaerobic filter (EGSB-AF) bioreactor at 15 °C*. FEMS Microbiology Ecology, **2005**, 53, 167.

Concibido, N.C., Okuda, T., Nakano, Y., Nishijima, W., Okada, M. *Enhancement of the catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene in methanol at mild conditions by water addition*. Tetrahedron Letters, **2005**, 46, 3613.

Concibido, N.C., Okuda, T., Nishijima, W., Okada, M. *Deactivation and reactivation of Pd/C catalyst used in repeated batch hydrodechlorination of PCE*. Applied Catalysis B: Environmental, **2007**, 71, 64.

Converti, A., Zilli, M., De Faveri, D.M., Ferraiolo, G. *Hydrogenolysis of organochlorinated pollutants: kinetics and thermodynamics*. Journal of Hazardous Materials, **1991**, 27, 127.

Coq, B., Ferrat, G., Figueras, F. *Conversion of chlorobenzene over palladium and rhodium catalysts of widely varying dispersion*. Journal of Catalysis, **1986**, 101, 434.

Coq, B., Figueras, F. *Influence of the hydrocarbon structure on the hydrogenolysis of alkanes over rhodium/alumina catalysts*. Journal of Molecular Catalysis, **1987**, 40, 93.

Dantas Ramos, A.L., da Silva Alves, P., Aranda, D.A.G., Schmal, M. *Characterization of carbon supported palladium catalysts: inference of electronic and particle size effects using reaction probes*. Applied Catalysis A: General, **2004**, 277, 71.

Davis, A.P., Huang, C.P. *The removal of substituted phenols by a photocatalytic oxidation process with cadmium sulphide*. Water Research, **1990**, 24, 543.

Denizli, A., Cihangir, N., Rad, A.Y., Taner, M., Alsancak, G. *Removal of chlorophenols from synthetic solutions using Phanerochaete chrysosporium*. Process Biochemistry, **2004**, 39, 2025.

Denizli, A., Cihangir, N., Tuzmen, N., Alsancak, G. *Removal of chlorophenols from aquatic systems using the dried and dead fungus Pleurotus sajor caju*. Bioresource Technology, **2005**, 96, 59.

Derylo-Marczewska, A., Goworek, J., Swiatkowski, A., Buczek, B. *Influence of differences in porous structure within granules of activated carbon on adsorption of aromatics from aqueous solutions*. Carbon, **2004**, 42, 301.

Derylo-Marczewska, A., Swiatkowski, A., Biniak, S., Walczyk, M. *Effect of properties of chemically modified activated carbon and aromatic adsorbate molecule on adsorption from liquid phase*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2008**, 327, 1.

Díaz, E., Mohedano, A.F., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Casas, J.A., Rodríguez, J.J. *Hydrogenation of phenol in aqueous phase with palladium on activated carbon catalysts*. Chemical Engineering Journal, **2007**, 131, 65.

Directiva 76/464/CEE del consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la comunidad. DOCE 129/L, de 18 de mayo de 1976.

Dolfing, J., Harrison, B.K. *Gibbs free energy of formation of halogenated aromatic compounds and their potential role as electron acceptors in anaerobic environments*. Environmental Science and Technology, **1992**, 26, 2213.

Du, Y., Zhou, M., Lei, L. *Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process*. Journal of Hazardous Materials, **2006**, 136, 859.

EPA 440/5-80-032, 1980. Ambient water quality criteria for chlorinated phenols. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA).

Evdokimova, G., Zinovyev, S., Perosa, A., Tundo, P. *Selectivity issues in the catalytic multiphase reduction of functionalized halogenated aromatics over Pd/C, Pt/C, and Raney-Ni*. Applied Catalysis A: General, **2004**, 271, 129.

Fabri, D., Bianco Prevot, A., Pramauro, E. *Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols*. Applied Catalysis B: Environmental, **2006**, 62, 21.

Farkas, A., Dekany, I. *Interlamellar adsorption of organic pollutants in hydrophobic montmorillonite*. Colloid and Polymer Science, **2001**, 279, 459.

Farkas, A., Dekany, I. *Interlamellar adsorption of organic pollutants on hydrophobic vermiculite*. Adsorption and Nanostructures, **2002**, 117, 63.

Felis, V., De Bellefon, C., Fouilloux, P., Schweich, D. *Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions*. Applied Catalysis B: Environmental, **1999**, 20, 91.

Finkel'shtein, Z.I., Baskunov, B.P., Golovlev, E.L., Moisseva, O.V., Vervoort, J., Rietjens, I., Golovleva, L.A. *Dependence of the conversion of chlorophenols by rhodococci on the number and position of chlorine atoms in the aromatic ring*. Microbiology, **2000**, 69, 40.

Freel, J. *Chemisorption on supported platinum. I. Evaluation of a pulse method*. Journal of Catalysis, **1972**, 25, 139.

Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfao, J.J.M. *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, **1999**, 37, 1379.

Gao, J., Liu, L., Liu, X., Zhou, H., Huang, S., Wang, Z. *Levels and spatial distribution of chlorophenol – 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, and pentachlorophenol in surface water of China*. Chemosphere, **2008**, 71, 1181.

García-Molina, V., Barcardit, J., Kallas, J., Esplugas, S. *Kinetics of wet oxidation reactions*. Journal of Advanced Oxidation Technologies, **2006**, 9, 20.

García-Molina, V., Kallas, J., Esplugas, S. *Wet oxidation of 4-chlorophenol. Kinetic study*. Chemical Engineering Journal, **2007**, 126, 59.

Gil, A., de la Puente, G., Grange, P. *Evidence of textural modifications of an activated carbon on liquid-phase oxidation treatments*. Microporous and Mesoporous Materials, **1997**, 12, 51.

Gillham, R.W., O'Hannesin, S.F. *Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron*. Ground Water, **1994**, 32, 958.

Gilman, G., Cohn, G. *The action of rhodium and ruthenium as catalysts for liquid-phase hydrogenation*. Advances in Catalysis, **1957**, 9, 733.

Giménez, J., Curcó, D., Queral, M.A. *Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up*. Catalysis Today, **1999**, 54, 229.

Glaze, W.H., Kang, J.W. *Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **1987**, 28, 1573.

Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin D.H. *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Science and Engineering, **1987**, 9, 335.

Golubina, E.V., Lokteva, E.S., Lunin, V.V., Telegina, N.S., Stakeev, A.Y., Tundo, P. *The role of Fe addition on the activity of Pd-containing catalysts in multiphase hydrodechlorination*. Applied Catalysis A: General, **2006**, 302, 32.

Gómez-Quero, S., Cárdenas-Lizana, F., Keane, M. A. *Effect of metal dispersion on the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2008**, 47, 6841.

Gómez-Sainero, L.M., Seoane, X.L., Fierro, J.L.G., Arcoya, A. *Liquid-Phase Hydrodechlorination of CCl₄ to CHCl₃ on Pd/Carbon Catalysts: Nature and Role of Pd Active Species*. Journal of Catalysis, **2002**, 209, 279.

González Velasco, J.R., González Marcos, J.A., González Marcos, M.P., Gutiérrez Ortiz, J.A., Gutiérrez Ortiz, M.A. *Cinética Química Aplicada*, 1ª edición, Síntesis S.A., Madrid, **1999**.

González-Serrano, E., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L., Rodríguez, J.J. *Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors*. Water Research, **2004**, 38, 3043.

Graham, L.J., Jovanovic, G. *Dechlorination of p-chlorophenol on a Pd/Fe catalyst in a magnetically stabilized fluidized bed: implications for sludge and liquid remediation*. Chemical Engineering Science, **1999**, 54, 3085.

Guillard, C., Disdier, J., Herrmann, J-M., Lehaut, C., Chopin, T., Malato, S., Blanco, J. *Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol*. Catalysis Today, **1999**, 54, 217.

Gurrath, M., Kuretzky, Y., Boehm, H.P., Okhlopkova, L.B., Lisitsyn, A.S., Likholobov, V.A. *Palladium catalysts on activated carbon supports. Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface*. Carbon, **2000**, 38, 1241.

Hakim, D.I., Steinberg, D., Stiel, L.I. *Generalized relationship for the surface tension of polar fluids*. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, **1971**, 10, 174.

Halttunen, M.E., Niemelä, M.K., Krause, A.O.I., Vaara, T., Vuori, A.I. *Rh/C catalysts for methanol hydrocarbonylation I. Catalyst characterisation*. Applied Catalysis A: General, **2001**, 205, 37.

Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., Suptil, J., Fachinger, C. *Ultrasonic desorption of p-chlorophenol from granular activated carbon*. Chemical Engineering Journal, **2005**, 106, 153.

Hao, H., Chen, Y., Wu, M., Wang, H., Yin, Y., Lü, Z. *Sonochemistry of degrading p-chlorophenol in water by high frequency ultrasound*. Ultrasonics Sonochemistry, **2004**, 11, 43.

Hashimoto, Y., Ayame, A. *Low-temperature hydrodechlorination of chlorobenzenes on platinum-supported alumina catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2003**, 250, 247.

Hautaniemi, M., Kallas, J., Munter, R., Trapido, M., Laari, A. *Modeling of chlorophenol treatment in aqueous solutions. 2. Ozonation under basic conditions*. Ozone: Science and Engineering, **1998**, 20, 283.

Heck, R.M., Farrauto, R.J., en Wiley, J. (Eds.) *Catalytic air pollution control*. Commercial Technology, New York, **1995**.

Herrmann, J.M., Matos, J., Disdier, J., Guillard, Ch., Laine, J., Malato, S., Blanco, J. *Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension*. Catalysis Today, **1999**, 54, 255.

Hill, G.A., Milne, B.J., Nawrocki, P.A. *Cometabolic degradation of 4-CP by Alcaligenes eutrophus*. Applied Microbiology and Biotechnology, **1996**, 46, 163.

Hoffer, B.M., Schoenmakers, P.H.J., Mooijman, P.R.M., Hamminga, G.M., Berger, R.J., van Langeveld, A.D., Moulijn, J.A. *Mass transfer and kinetics of the three-phase hydrogenation of a dinitrile over a Raney-type nickel catalyst*. Chemical Engineering Science, **2004**, 59, 259.

Hoffman, C., Sales, D., Christofi, N. *Combination ecotoxicity and testing of common chemical discharges to sewer using the Vibrio fischeri luminescence bioassay*. International Microbiology, **2003**, 6, 41.

Hoigné, J., Bader, H. *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Nondissociating organic compounds*. Water Research, **1983**, 17, 173.

Hoke, J.B., Gramiccioni, G.A., Balko, E.N. *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols*. Applied Catalysis B: Environmental, **1992**, 1, 285.

Ilori, M.O.N. *Utilization of cyclohexanol by bacteria in a tropical estuarine water*. Folia Microbiologica, **1999**, 44, 553.

Ince, N.H., Apikyan, I.G. *Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide*. Water Research, **2000**, 34, 4169.

ISO 11348-3, 1998. Water quality. Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test). Part 3. Method using freeze dried bacteria.

Jakob, L., Hashem, T.M., Bürki, S., Guindy, M.N., Braun, A.M. *Vacuum-ultraviolet (VUV) photolysis of water oxidative degradation of 4-chlorophenol*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **1993**, 75, 97.

Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma J. *Active carbon*. Ellis Horwood Limited & Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, **1991**.

Jiang, Y., Petrier, C., Waite, T.D. *Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: Effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency*. Ultrasonics Sonochemistry, **2006**, 13, 415.

Johnson, D. L., Saito, H., Polejes, J.D., Hougen, O.A. *Effects of bubbling and stirring on mass-transfer coefficients in liquids*. AIChE Journal, **1957**, 3, 411.

Juang, R.S., Shiau, J.Y. *Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins*. Journal of Hazardous Materials, **1999-a**, 70, 171.

Juang, R.S., Shiau, J.Y., Shao, H.J. *Effect of temperature on equilibrium adsorption of phenols onto non-ionic polymeric resins*. Separation Science and Technology. **1999-b**, 34, 1819.

Juang, R.S., Wu F.C., Tseng, R.L. *Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels*. Journal of Colloid and Interface Science, **2000**, 227, 437.

Jung, M-W., Ahn, K-H., Lee, Y., Kim, K-P., Rhee, J-S., Park, J.T., Paeng, K-J. *Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons GAC*. Microchemical Journal, **2001**, 70, 123.

Kainulainen, T.A., Niemelä, M.K., Krause, A.O.I. *Rh/C catalysts in ethane hydroformylation: the effect of different supports and pretreatments*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **1999**, 140, 173.

Kalnes, T.N., James R.B. *Hydrogenation and recycle of organic waste streams*. Environmental Progress, **1988**, 7, 185.

Karpinski, Z. *Catalysis by supported, unsupported and electron-deficient palladium*. Advances in Catalysis, **1990**, 37, 45.

Keane, M.A. *Advances in greener separation processes – case study: recovery of chlorinated aromatic compounds*. Green Chemistry, **2003**, 5, 309.

Keane, M.A. *A review of catalytic approaches to waste minimization: case study liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **2005**, 80, 1211.

Kearney, P.C., Muldoon, M.T., Somich, C.J. *UV-ozonation of eleven major pesticides as a waste disposal pre-treatment*. Chemosphere, **1987**, 16, 2321.

Keen, R., Baillod, C.R. *Toxicity to Daphnia of the end products of wet oxidation of phenol and substituted phenols*. Water Research, **1985**, 19, 767.

Kim, J-H., Oh, K-K., Lee, S-T., Kim, S-W., Hong, S-I. *Biodegradation of phenol and chlorophenols with defined mixed culture in shake-flasks and a packed bed reactor*. Process Biochemistry, **2002**, 37, 1367.

Kim, J.K., Martinez, F., Metcalfe, I.S. *The beneficial role of use of ultrasound in heterogeneous Fenton-like system over supported copper catalysts for degradation of p-chlorophenol*. Catalysis Today, **2007**, 124, 224.

Kim, P., Kim, Y., Kim, H., Kyu Song, I., Yi, J. *Preparation, characterization, and catalytic activity of NiMg catalysts supported on mesoporous alumina for hydrodechlorination of o-dichlorobenzene*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2005**, 231, 247.

Knackmuss, H.J., Hellwing, M. *Utilization and cooxidation of chlorinated phenols by Pseudomonas sp. B13*. Archives of Microbiology, **1978**, 117, 1.

Kopinke, F-D., Mackenzie, K., Koehler, R., Georgi, A. *Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2004**, 271, 119.

Koumanova, B., Peeva-Antova, P. *Adsorption of p-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite*. Journal of Hazardous Materials, **2002-a**, 90, 229.

Koumanova, B., Peeva-Antova, P., Allen, S.J., Gallagher, K.A., Healy, M.G. *Biosorption from aqueous solutions by eggshell membranes and Rhizopus oryzae: equilibrium and kinetic studies*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **2002-b**, 77, 539.

Koumanova, B., Jitaru, M. *Adsorption on natural materials from Balkan area - Alternative methods applied for the environmental protection*. Journal of Environmental Protection and Ecology, **2007**, 8, 35.

Kovenklioglu, S., Cao, Z., Shah, D., Farrauto, R.J., Balko, E.N. *Direct catalytic hydrodechlorination of toxic organics in wastewater*. AIChE Journal, **1992**, 38, 1003.

Krishnankutty, N., Vannice, M.A. *The effect of pretreatment on Pd/C catalysts. I. Adsorption and absorption properties*. Journal of Catalysis, **1995**, 155, 312.

Krumme, M.L., Boyd, S.A. *Reductive dechlorination of chlorinated phenols in anaerobic upflow bioreactors*. Water Research, **1988**, 22, 171.

Ku, Y., Su, W.-J., Shen, Y.-S. *Decomposition of phenols in aqueous solution by a UV/O₃ process*. Ozone: Science and Engineering, **1996**, 18, 443.

Ku, Y., In, R.J., Shen, Y.S. *Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by the UV/O₃ process*. Toxicological and Environmental Chemistry, **1997**, 64, 183.

Lamar R.T, Larsen, M.J, Kirt, T.K. *Sensitivity to and degradation of pentachlorophenol by Phanerochaete spp.* Applied and Environment Microbiology, **1990**, 56, 3519.

Lee, H. H. Heterogeneous reactor design. Boston: Butterworth Publishers, **1985**.

Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento. B.O.C.M 269, de 12/11/1993.

Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrado de la contaminación. BOE 157, de 02/07/2002.

Li, A.M., Zhang, Q.X., Chen, J.L., Fei, Z.G., Chao, L., Li, W.X. *Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4.* Reactive and Functional Polymers, **2001**, 49, 225.

Li, A.M., Zhang, Q.X., Wu, H.S., Zhai, Z.C., Liu, F.Q., Fei, Z.H., Long, C., Zhu, Z.L., Chen, J.L. *A new amine-modified hypercrosslinked polymeric adsorbent for removing phenolic compounds from aqueous solutions.* Adsorption Science and Technology, **2004**, 22, 807.

Li, N., Descorme, C., Besson, M. *Catalytic wet air oxidation of aqueous solution of 2-chlorophenol over Ru/zirconia catalysts.* Applied Catalysis B: Environmental, **2007-a**, 71, 262.

Li, N., Descorme, C., Besson, M. *Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over Ru loaded $Ce_xZr_{1-x}O_2$ solid solutions*. Applied Catalysis, B: Environmental, **2007-b**, 76, 92.

Li, N., Descorme, C., Besson, M. *Ru/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$, a novel and effective catalyst for the catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol*. Catalysis Communications, **2007-c**, 8, 1815.

Li, N., Descorme, C., Besson, M. *Catalytic wet air oxidation of chlorophenols over supported ruthenium catalysts*. Journal of Hazardous Materials, **2007-d**, 146, 602.

Li, N., Descorme, C., Besson, M. *Application of $Ce_{0.33}Zr_{0.63}Pr_{0.04}O_2$ -supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol: Influence of the reaction conditions*. Applied Catalysis, B: Environmental, **2008**, 80, 237.

Li, R., Thornton, T.D., Savage, P.E. *Kinetics of carbon dioxide formation from the oxidation of phenols in supercritical water*. Environmental Science and Technology, **1992**, 26, 2388.

Li, R., Savage, P.E., Szmukler, D. *2-chlorophenol oxidation in supercritical water: global kinetics and reaction products*. AIChE Journal, **1993**, 39, 178.

Lin, K-S., Wang, H.P., Yang, Y.W. *Oxidation of 2-chlorophenol effected by Na^+ and CuO/zeolites in supercritical water*. Chemistry Letters, **1998**, 12, 1203.

Lin, K-S., Wang, H.P., Yang, Y.W. *Supercritical water oxidation of 2-chlorophenol effected by Li^+ and CuO/Zeolites*. Chemosphere, **1999-a**, 39, 1385.

Lin, K-S., Wang, H.P. *Rate enhancement by cations in supercritical water oxidation of 2-chlorophenol*. Environmental Science and Technology, **1999-b**, 33, 3278.

Lin, K-S., Wang, H.P. *Supercritical water oxidation of 2-chlorophenol catalyzed by Cu^{2+} cations and copper oxide clusters*. Environmental Science and Technology, **2000-a**, 34, 4849.

Lin, K-S., Wang, H.P. *Byproduct shape selectivity in supercritical water oxidation of 2-chlorophenol effected by CuO/ZSM-5*. Langmuir, **2000-b**, 16, 2627.

Lin, K-S., Wang, H.P. *Catalytic oxidation of 2-chlorophenol in confined channels of ZSM-48*. Journal of Physical Chemistry B, **2001**, 105, 4956.

Lin, S.H., Cheng, M.J. *Phenol and chlorophenol removal from aqueous solution by organobentonites*. Environmental Technology, **2000**, 21, 475.

Lin, S.H., Cheng, M.J. *Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration*. Waste Management, **2002**, 22, 595.

Lin, Y-T., Lu, M-C. *Catalytic action of goethite in the oxidation of 2-chlorophenols with hydrogen peroxide*. Water Science and Technology, **2007**, 55, 101.

Lipczynska-Kochany, E., Bolton, J.R. *Flash photolysis/HPLC applications. 2. Direct photolysis vs hydrogen peroxide mediated photodegradation of 4-chlorophenol as studied by a flash photolysis/HPLC technique.* Environmental Science and Technology, **1992**, 2, 259.

Lippens, B.C., Linsen, B.G., de Boer, J.H. *Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen, apparatus and calculation.* Journal of Catalysis, **1964**, 3, 32.

Lookman, R., Bastiaens, L., Borremands, B., Maesen, M., Gemoets, J., Diels, L. *Batch-test study on the dechlorination of 1,1,1-trichloroethane in contaminated aquifer material by zero-valent iron.* Journal of Contaminant Hydrology, **2004**, 74, 133.

Lu, M-C. *Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite.* Chemosphere, **1999**, 40, 125.

Lu, M-C., Chen, J-N., Huang, H-H. *Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide.* Chemosphere, **2001**, 46, 131.

Lu, M-C., Chen, J-N., Huang, H-H. *Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide.* Chemosphere, **2002**, 46, 131.

Lücking, F., Köser, H., Jank, M., Ritter, A. *Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution.* Water Research, **1998**, 32, 2607.

Mackenzie, K., Frenzel, H., Kopinke, F-D. *Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition*. Applied Catalysis B: Environmental, **2006**, 63, 161.

Majumder, P.S., Gupta, S.K. *Degradation of 4-chlorophenol in UASB reactor under methanogenic conditions*. Bioresource Technology, **2008**, 99, 4169.

Majumder, P.S., Gupta, S.K. *Effect of influent pH and alkalinity on the removal of chlorophenols in sequential anaerobic-aerobic reactors*. Bioresource Technology, **2009**, 100, 1881.

Makhija, R.C., Stairs, R.A. *Viscosity of associated liquids*. Canadian Journal of Chemical Engineering, **1970**, 48, 1214.

Malato, S., Blanco, J., Fernández-Ibañez, P., Cáceres, J. *Treatment of 2,4-dichlorophenol by solar photocatalysis: comparison of coupled photocatalytic-active carbon vs. active carbon*. Journal of Solar Energy Engineering, **2001**, 123, 139.

Marques, C.A., Selva, M., Tundo, P. *Facile hydrodehalogenation with hydrogen and Pd/C catalyst under multiphase conditions*. Journal of Organic Chemistry, **1993**, 58, 5256.

Marques, C.A., Selva, M., Tundo, P. *Facile hydrodehalogenation with hydrogen and Pd/C catalyst under multiphase conditions. 2. Selectivity and kinetics*. Journal of Organic Chemistry, **1994**, 59, 3830.

Martin, M.H., Lasia, A. *Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solution*. Electrochimica Acta, **2008**, 53, 6317.

Martinez-Huitle, C.A., Brillas, E. *Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review*. Applied Catalysis B: Environmental, **2009**, 87, 105.

Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M. *Catalytic abatement of water pollutants*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **1998**, 37, 309.

Mathialagan, T., Viraraghavan, T. *Biosorption of chlorophenols: a review*. International Journal of Environment and Pollution. **2008**, 34, 164.

Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.M. *Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania*. Journal of Catalysis, **2001**, 200, 10.

Metcalf & Eddy, Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización, 3ª edición, McGraw-Hill, Madrid, **2000**.

Michel, B.J., Miller, S.A. *Power requirements of gas-liquid agitated systems*. AIChE Journal, **1962**, 8, 262.

Miller, R.M., Singer, G.M., Rosen, J.D., Bartha, R. *Sequential degradation of chlorophenols by photolytic and microbial treatment*. Environmental Science and Technology, **1988**, 22, 1215.

Moreno, G., Buitrón, G. *Influence of the origin of the inoculum and the acclimation strategy on the degradation of 4-chlorophenol*. Bioresource Technology, **2004**, 94, 215.

Moreno-Castilla, C., Ferro-García, M.A., Joly, J.P., Bautista-Toledo, I., Carrasco-Marín, F., Rivera-Utrilla, J. *Activated carbon surface modifications by acid nitric, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments*. Langmuir, **1995**, *11*, 4386.

Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Mueden, A. *The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$* . Carbon, **1997**, *35*, 619.

Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., Maldonado-Hodar, F. J., Rivera-Utrilla, J. *Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content*. Carbon, **1998**, *36*, 145.

Moreno-Castilla, C. *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. Carbon, **2004**, *42*, 83.

Morsen, A., Rehm, H.J. *Degradation of phenol by mixed culture of Pseudomonas putida and Cryptococcus elinovii adsorbed on activated carbon*. Applied Microbiology and Biotechnology, **1987**, *26*, 283.

Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Physical Electronics, Minnesota. Ed. J. Chastain, R.C. King Jr., **1995**.

Munter, R., Preis, S., Kallas, J., Trapido, M., Veressinina, Y. *Advanced oxidation processes (AOPs): water treatment technology for the twenty-first century*. Kemia-Kemi, **2001**, *28*, 354-362.

Murena, F., Schioppa, E. *Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCBs)*. Applied Catalysis B: Environmental, **2000**, 27, 257.

Murena, F., Gioia, F. *Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl*. Applied Catalysis B: Environmental, **2002**, 38, 39.

Murena, F., Gioia, F. *Diffusional kinetics in the catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene in multiphase aqueous mixtures*. Applied Catalysis A: General, **2004**, 271, 145.

Namasivayam, C., Sangreetha, D. *Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon*. Journal of Hazardous Materials, **2006-a**, 135, 449.

Namasivayam, C., Kavitha, D. *IR, XRD and SEM studies on the mechanism of adsorption of dyes and phenols by coir pith carbon from aqueous phase*. Microchemical Journal, **2006-b**, 82, 43.

Namasivayam, C., Sangeetha, D., Gunasekaran, R. *Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto a new activated carbon from jatropha husk, an agro-industrial solid waste*. Process Safety and Environmental Protection, **2007**, 85, 181.

Nanzai, B., Okitsu, K., Takenaka, N., Bandow, H., Maeda, Y. *Sonochemical degradation of various monocyclic aromatic compounds: Relation between hydrophobicities of organic compounds and the decomposition rates*. Ultrasonic Sonochemistry, **2008**, 15, 478.

Nutt, M.O., Heck, K.N., Alvarez, P., Wong, M.S. *Improved Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for aqueous-phase trichloroethene hydrodechlorination*. Applied Catalysis B: Environmental, **2006**, 69, 115.

Ordoñez, S., Sastre, H., Díez, F.V. *Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over comercial hydrogenation catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, **2000**, 25, 49.

Padilla, B., Díez, F.V., Ordoñez, S. *Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados*. Ingeniería del Agua, **2005**, 12, 361.

de Pedro, Z.M., Gómez-Sainero, L., González-Serrano, E., Rodríguez, J.J. *Gas-phase hydrodechlorination of dichloromethane at low concentrations with palladium/carbon catalysts*. Industrial and Engineering Chemical Research, **2006**, 45, 7760.

de Pedro, Z.M. *Hidrodechloración de diclorometano en fase gas con catalizadores de Pd/carbón activo*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, **2007**.

Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M.A., Jiménez, J., Esplugas, S. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental, **2004**, 47, 219.

Pérez, R.R, Benito, G.G, Miranda, M.P. *Chlorophenol degradation by Phanerochaete chrysosporium*. Bioresource Technology, **1997**, 60, 207.

Pérez-Moya, M., Graells, M., Del Valle, L.J., Centelles, E., Mansilla, H.D. *Fenton and photo-Fenton degradation of 2-chlorophenol: multivariate analysis and toxicity monitoring*. Catalysis Today, **2007**, 124, 163.

Perrone, L., Prati, L., Rossi, M. *Removal of chlorinated organic compounds from water by catalytic dehydrohalogenation*. Applied Catalysis B: Environmental, **1998**, *15*, 241.

Pirkanniemi, K., Sillanpää, M. *Heterogeneous water catalysis as an environmental application: a review*. Chemosphere, **2002**, *48*, 1047.

Poulopoulos, S.G., Nikolaki, M., Karampetsos, D., Philippopoulos, C.J. *Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction*. Journal of Hazardous Materials, **2008**, *153*, 582.

Pozan, G. S., Boz, I. *Catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol on Pd/Rh/C catalysts*. Journal of Hazardous Materials B, **2006**, *136*, 917.

Qin, J., Zhang, Q., Chuang, K.T. *Catalytic Wet Oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, **2001**, *29*, 115.

Qiu, Y., Kuo, C-H., Zappi, M.E. *Ozonation kinetics of six dichlorophenol isomers*. Ozone: Science and Engineering, **2002**, *24*, 123.

Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., Leon y Leon, C.A., Scaroni, W. *An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons*. Carbon, **1997**, *35*, 1339.

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions, en: L.R. Radovic (ed.). Chemistry and Physics of Carbon. New York: Marcel Dekker, **2000**.

Ramachandran, P.A., Chaudhari, R.V. Three-phase catalytic reactors. Poona, India: Gordon and Breach Science Publishers S.A.,**1983**.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K. The properties of gases and liquids (3rd edition). New York:Mc Graw Hill, **1977**.

Richard, D., Núñez, L.D., de Bellefon, C., Schweich, D., en: Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D. (Eds.), Environmental Chemistry, Springer GmbH. Berlin, **2005**.

Rintala, J.A., Puhakka, J.A. *Anaerobic treatment in pulp- and paper-mill waste Management: a review*. Bioresource Technology, **1994**, 47, 1.

Ríos, R.R., Alves, D.E., Dalmázio, I., Bento, S.F. V., Donnici, C.L., Lago, R.M. *Tailoring activated carbon by surface hemical modification*. Materials Research, **2003**, 6, 129.

Rodríguez Jiménez, J.J. La ingeniería ambiental. Entre el reto y la oportunidad. Síntesis, S.A., Madrid, **2002**.

Rodríguez-Reinoso, F. *The role of carbon materials in heterogeneous catalysis*. Carbon, **1998**, 36, 159.

Roy, H.M., Wai, C.M., Yuan, T., Kim, J-K., Marshall, W.D. *Catalytic hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solution under mild conditions*. Applied Catalysis A: General, **2004**, 271, 137.

Sabhi, S., Kiwi, J. *Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts*. Water Research, **2001**, 35, 1994.

Sahinkaya, E., Dilek, F.B. *Effect of biogenic substrate concentration on chlorophenol degradation kinetics*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **2006-a**, 81, 1530.

Sahinkaya, E., Dilek, F.B. *Effect of biogenic substrate concentration on the performance of sequencing batch reactor treating 4-CP and 2,4-DCP mixtures*. Journal of Hazardous Materials, **2006-b**, 128, 258.

Sahinkaya, E., Dilek, F.B. *Effect of feeding time on the performance of a sequencing batch reactor treating a mixture of 4-CP and 2,4-DCP*. Journal of Environmental Management, **2007**, 83, 427.

Satuf, M.L., Brandi, R.J., Cassano, A.E., Alfano, O.M. *Quantun efficiencies of 4-chlorophenol photocatalytic degradation and mineralization in a well-mixed slurry reactor*. Industrial and Engineering Chemical Research, **2007**, 46, 43.

Satuf, M.L., Brandi, R.J., Cassano, A.E., Alfano, O.M. *Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: a kinetic study*. Applied Catalysis B: Environmental, **2008**, 82, 37.

Savage, P.E., Gopalan, S., Li, R. *Oxidation of phenols in supercritical water*. Chemical Oxidation, **1994**, 3, 34.

Schioppa, E., Murena, F., Gioia, F. *Mass-transfer resistances in the catalytic hydrodechlorination of polychlorobiphenyls. Experimental results of 2-chlorobiphenyl hydrodechlorination in a slurry reactor and in a rotating basket reactor.* Industrial and Engineering Chemical Research, **2001**, 40, 2011.

Schreier, C.G., Reinhard, M. *Catalytic hydrodehalogenation of chlorinated ethylenes using palladium and hydrogen for the treatment of contaminated water.* Chemosphere, **1995**, 31, 3475.

Schüt, C., Reinhard, M. *Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water.* Applied Catalysis B: Environmental, **1998**, 18, 215.

Shen, D-S., Liu, X-W., He, Y-H. *Studies on adsorption, desorption and biodegradation of pentachlorophenol by the anaerobic granular sludge in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor.* Journal of Hazardous Materials, **2005**, 125, 231.

Shen, D-S., He, R., Liu, X-W., Long, Y. *Effect of pentachlorophenol and chemical oxygen demand mass concentrations in influent on operational behaviors of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor.* Journal of Hazardous Materials, **2006**, 136, 645.

Shen, Y.S., Ku, Y., Lee, K.C. *The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and UV/H₂O₂ processes.* Water Research, **1995**, 29, 907.

Shen, Y.S., Ku, Y., Lee, K.C. *Decomposition of chlorophenols in aqueous solutions by UV/H₂O₂ process.* Toxicological and Environmental Chemistry, **1996**, 54, 51.

Shin, E.-J., Keane M.A. *Detoxification of dichlorophenols by catalytic hydrodechlorination using a nickel/silica catalyst*. Chemical Engineering Science, **1999**, 54, 1109.

Shindler, Y., Matatov-Meytal, Y., Sheintuch, M. *Wet hydrodechlorination of p-chlorophenol using Pd supported on an activated carbon cloth*. Industrial and Engineering Chemical Research, **2001**, 40, 3301.

da-Silva, J.W., Bruns, R.E., Cobo, A.J.G. *Study of the reaction conditions for the hydrodechlorination of pentachlorophenol on palladium catalysts*. Chemical Engineering Journal, **2007**, 131, 59.

Simakova, I.L., Semikolenov, V.A. *Study of the principles of liquid-phase hydrodechlorination of organochlorine compounds on a Pd/C catalyst*. Kinetika i Kataliz, **1991**, 32, 989.

Singh, H.K., Saquib, M., Haque, M.M., Muneer, M., Bahnemann, D.W. *Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2007**, 264, 66.

Straehelin, J., Hoigné, J. *Descomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions*. Environmental Science and Technology, **1985**, 79, 1206.

Suárez-Ojeda, M.E., Stueber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Carrera, J., Font, J. *Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst*. Applied Catalysis, B: Environmental, **2005**, 58, 105.

Suárez-Ojeda, M.E., Fabregat, A., Stueber, F., Fortuny, A., Carrera, J., Font, J. *Catalytic wet air oxidation of substituted phenols: temperature and pressure effect on the pollutant removal, the catalyst preservation and the biodegradability enhancement*. Chemical Engineering Journal, **2007**, 132, 105.

Suárez-Ojeda, M.E., Carrera, J., Metcalfe, I.S., Font, J. *Wet air oxidation (WAO) as a precursor to biological treatment of substituted phenols: refractory nature of the WAO intermediates*. Chemical Engineering Journal, **2008**, 144, 205.

Suh, D.J., Park, T-J., Ihm, S-K. *Effect of surface oxygen groups of carbon supports on the characteristics of Pd/C catalysts*. Carbon, **1993**, 31, 427.

Sun, Z., Takahashi, F., Odaka, Y., Fukushi, K., Oshima, Y., Yamamoto, K. *Effects of potassium alkalis and sodium alkalis in the dechlorination of o-chlorophenol in supercritical water*. Chemosphere, **2007**, 66, 151.

Sweeny, K.H. *The reductive treatment of industrial wastewaters. I. Process description*. AIChE Symposium Series, **1981-a**, 77, 67.

Sweeny, K.H. *The reductive treatment of industrial wastewaters. II. Process applications*. AIChE Symposium Series, **1981-b**, 77, 72.

Talukdar, A.K., Bhattacharyya, K.G. *Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts*. Applied Catalysis A: General, **1993**, 96, 229.

Tang, W.Z., Huang, C.P. *The effect of chlorine positions of chlorinated phenols of their dechlorination kinetics by Fenton's reagent*. Waste Management, **1995**, 15, 615.

Tang, W.Z., Huang, C.P. *Effect of chlorine content of chlorinated phenols of their oxidation kinetics by Fenton's reagent*. Chemosphere, **1996**, 33, 1621.

Teshima, H., Ohashi, Y. *Particle-to-liquid mass transfer in a rotating catalyst basket reactor*. Journal of Chemical Engineering of Japan. **1977**, 10, 70.

Toebe, M.L., van Dillen, J.A., de Jong, K.P. *Synthesis of supported palladium catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2001**, 173, 75.

Trabuco, E., Ford, P.C. *Hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane by rhodium catalysts under water gas shift reaction conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **1999**, 148, 1.

Trapido, M., Veressina, Y., Hentunen, J.K., Hirvonen, A. *Ozonation of chlorophenols: kinetics, byproducts and toxicity*. Environmental Technology, **1997-a**, 18, 325.

Trapido, M., Hirvonen, A., Veressina, Y., Hentunen, J., Gunter, R. *Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols*. Ozone Science and Engineering, **1997-b**, 19, 75.

Tseng, R.L., Wu, F.C., Juang, R.S. *Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons*. Carbon, **2003**, 41, 487.

Tseng, R.L., Tseng, S.K. *Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob*. Journal of Colloid and Interface Science, **2005**, 287, 428.

Tseng, R.L., Tseng, S.K. *Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption*. Journal of Hazardous Materials, **2006**, 136, 671.

Ukisu, Y., Miyadera, T. *Hydrogen-transfer hydrodehalogenation of aromatic halides with alcohols in the presence of noble metal catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **1997**, 125, 135.

Ukisu, Y., Kameoka, S., Miyadera, T. *Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: approach to practical use*. Applied Catalysis B: Environmental, **2000**, 27, 97.

Ukisu, Y., Miyadera, T. *Hydrogen-transfer hydrodechlorination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans catalyzed by supported palladium catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, **2003**, 40, 414.

Urbano, F.J., Marinas, J.M. *Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2001**, 173, 329.

Vaidya, P.D., Mahajani, V.V. *Studies in hydrotreatment as a unit process to destroy 4-chlorophenol in aqueous stream over Ru-Pd/TiO₂ catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, **2004**, 51, 21.

Vinodgopal, K., Hotchandani, S., Kamat, P.V. *Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol*. Journal of Physical Chemistry, **1993**, 97, 9040.

Vinodgopal, K., Stafford, U., Gray, K.A., Kamat, P.V. *Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation*

of 4-chlorophenol on immobilized TiO_2 Particulate Films. *Journal of Physical Chemistry*, **1994**, 98, 6797.

Vinodgopal, K., Kamat, P.V. *Electrochemically assisted photocatalysis using nanocrystalline semiconductor thin films*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1995**, 38, 401.

Wang, R., Chen, C-L., Gratzl, J.S. *Dechlorination and decolorization of chloro-organics in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes*. *Bioresource Technology*, **2004**, 94, 267.

Wang, R., Chen, C-L., Gratzl, J.S. *Dechlorination of chlorophenols found in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes*. *Bioresource Technology*, **2005**, 96, 897.

Wei, J., Xu, X., Liu, Y., Wang, D. *Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Nanoscale Pd/Fe: reaction pathway and some experimental parameters*. *Water Research*, **2006**, 40, 348.

Wiersma, A., van de Sandt, E.J.A.X., den Hollander, M.A., van Bekkum, H., Makkee, M., Moulijn, J.A. *Comparison of the performance of activated carbon-supported noble metal catalysts in the hydrogenolysis of CCl_2F_2* . *Journal of Catalysis*, **1998**, 177, 29.

Wieser, M., Eberspacher, J., Vogler, B., Lingens, F. *Metabolism of 4-chlorophenol by Azotobacter sp. GP1: structure of the meta cleavage product of 4-chlorocatechol*. *Microbiology Letters*, **1994**, 116, 76.

Wong, A.S., Crosby, D.G. *Photodecomposition of pentachlorophenol in water*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **1981**, 29, 125.

Worch, E. *Investigations on the adsorption of single phenol and of phenol mixtures on activated carbon. 1. Single adsorption equilibria of phenol, para-chlorophenol and para-nitrophenol*. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, **1985**, 13, 99.

Worch, E., Zapke, R. *Investigations on the adsorption of single phenol and phenol mixtures on activated carbon. 2. Mixture adsorption equilibria of the system para-nitrophenol para-chlorophenol activated carbon*. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, **1986**, 14, 305.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. *Adsorption of dyes and phenols from water on the activated carbons prepared from corncob wastes*. Environmental Technology, **2001**, 22, 205.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. *Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH*. Journal of Colloid and Interface Science, **2005-a**, 283, 49.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Hu, C.C. *Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons*. Microporous and Mesoporous Materials, **2005-b**, 80, 95.

Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S. *Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water*. Separation and Purification Technology, **2005-c**, 47, 10.

Wu, F.C., Tseng, R.L. *Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO₂ gasification for adsorption of dyes and phenols from water.* Journal of Colloid and Interface Science, **2006**, 294, 21.

Wu, W., Xu, J. *Liquid-phase hydrodechlorination of chlorinated benzenes over active carbon supported nickel catalysts under mild conditions.* Catalysis Communications, **2004**, 5, 591.

Wuchter, N., Schäfer, P., Schüler, C., Gaube, J., Miehe, G., Fuess, H. *Comparison of selective gas-phase and liquid-phase hydrogenation of (cyclo-)alkadienes towards cycloalkanes on Pd/Alumina egg-shell catalysts.* Chemical Engineering and Technology, **2006**, 29, 1487.

Xia, C., Xu, J., Wu, W., Liang, X. *Pd/C-catalyzed hydrodehalogenation of aromatic halides in aqueous solutions at room temperature under normal pressure.* Catalysis Communications, **2004**, 5, 383.

Xia, C., Liu, Y., Xu, J., Yu, J., Qin, W., Liang, X. *Catalytic hydrodechlorination reactivity of monochlorophenols in aqueous solutions over palladium/carbon catalyst.* Catalysis Communications, **2009**, 10, 456.

Xiangchun, Q., Hanchand, S., Yongming, Z., Jianlong, W., Yi, Q. *Biodegradation of 2,4-dichlorophenol in an air-lift honeycomb-like ceramic reactor.* Process Biochemistry, **2003**, 38, 1545.

Yagi, H., Yoshida, F. *Gas absorption by newtonian and nonnewtonian fluids in sparged agitated vessels.* Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, **1975**, 14, 488.

Yakolev, V.A., Terskikh, V.V., Simagina, V.I., Likholobov, V.A. *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over supported nickel and palladium catalysts: and NMR insight into solvent function*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2000**, 153, 231.

Yuan, G., Keane, M.A. *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over carbon supported palladium: an evaluation of transport limitations*. Chemical Engineering Science, **2003-a**, 58, 257.

Yuan, G., Keane, M. A. *Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K*. Catalysis Communications, **2003-b**, 4, 195.

Yuan, G., Keane, M. A. *Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support*. Catalysis Today, **2003-c**, 88, 27.

Yuan, G., Keane, M. A. *Role of base addition in the liquid-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃ and Pd/C*. Journal of Catalysis, **2004-a**, 225, 510.

Yuan, G., Keane, M.A. *Liquid phase hydrodechlorination of chlorophenols over Pd/C and Pd/Al₂O₃: a consideration of HCl/catalyst interactions and solution pH effects*. Applied Catalysis B: Environmental, **2004-b**, 52, 301.

Yuan, G., Keane, M.A. *Aqueous-phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over Pd/Al₂O₃: reaction under controlled pH*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2007**, 46, 705.

Zhang, W-H., Quan, X., Zhang, Z-Y. *Catalytic reductive dechlorination of p-chlorophenol in water using Ni/Fe nanoscale particles*. Journal of Environmental Sciences, **2007**, 19, 362.

ANEXO I

ANEXO I.

DECONVOLUCIÓN DE ESPECTROS XPS DE LOS CATALIZADORES

EMPLEADOS

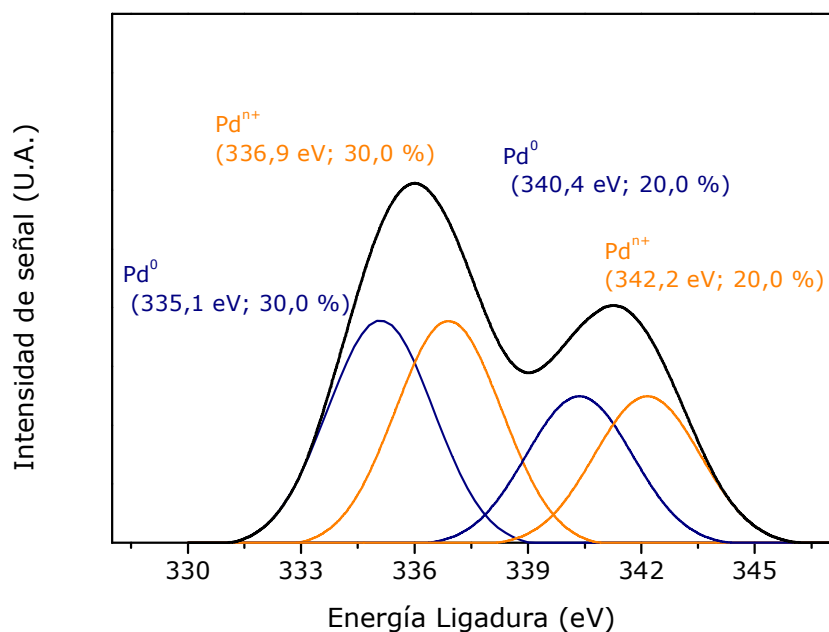


Figura I.1. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador de Pd/Al₂O₃ fresco.

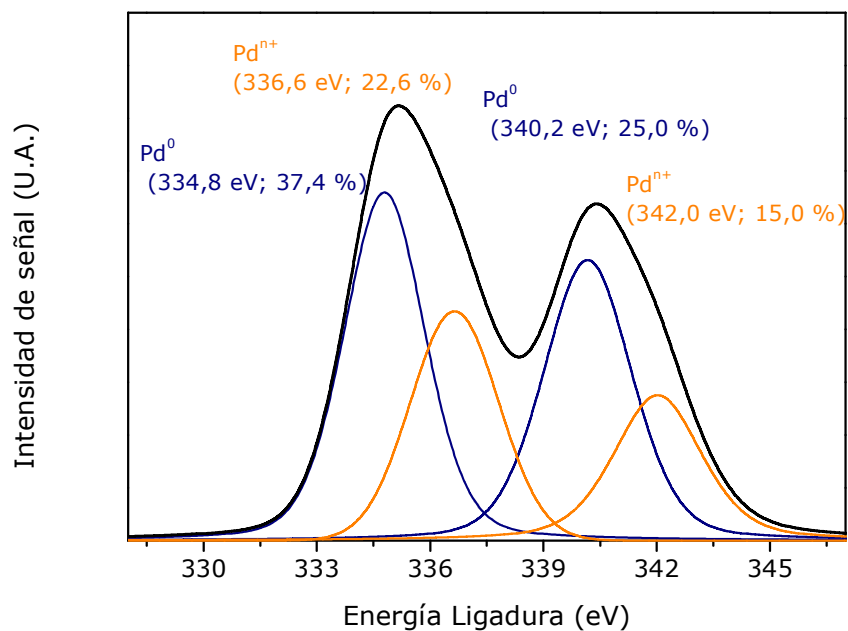


Figura I.2. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador de Pd/Al₂O₃ usado.

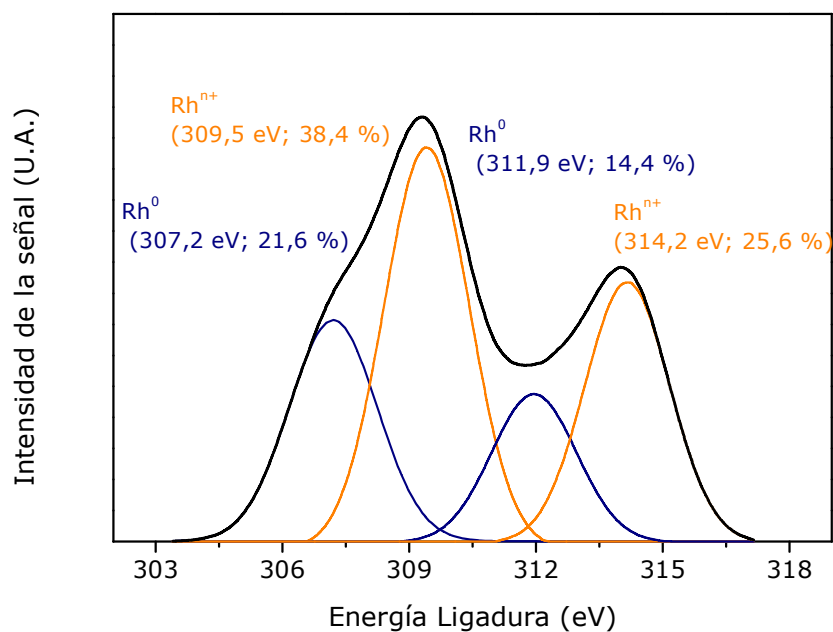


Figura I.3. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Rh 3d del catalizador de Rh/Al₂O₃ fresco.

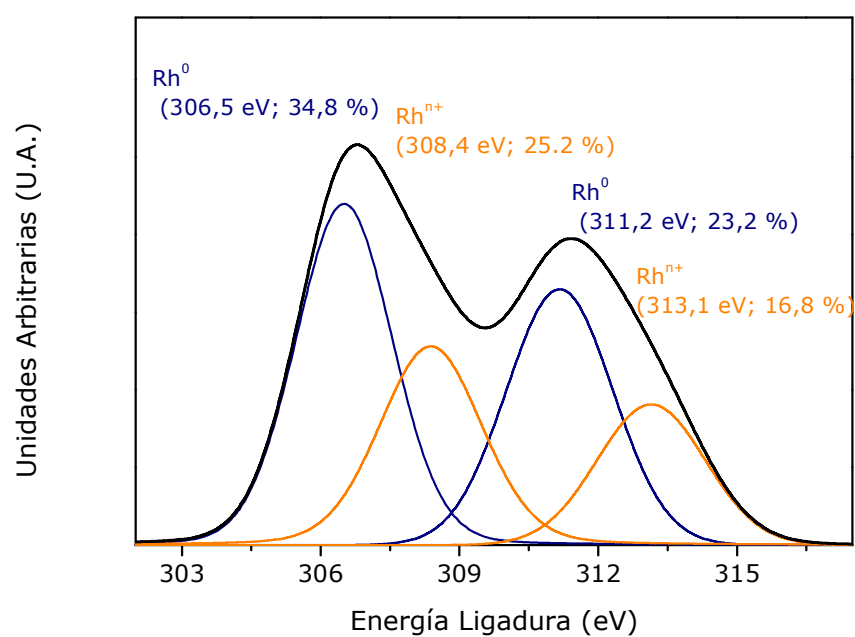


Figura I.4. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Rh 3d del catalizador de Rh/Al₂O₃ usado.

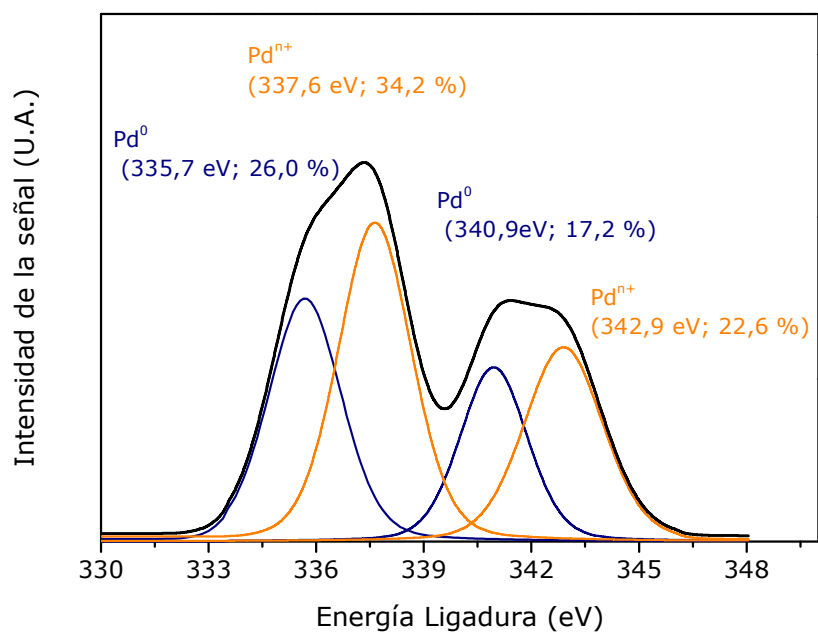


Figura I.5. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador de Pd/CA fresco.

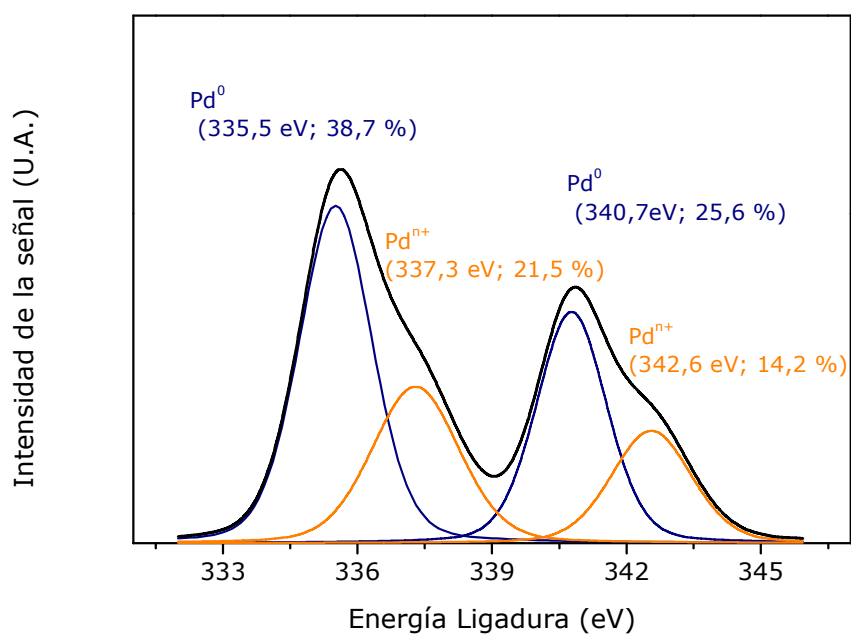


Figura I.6. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador de Pd/CA usado.

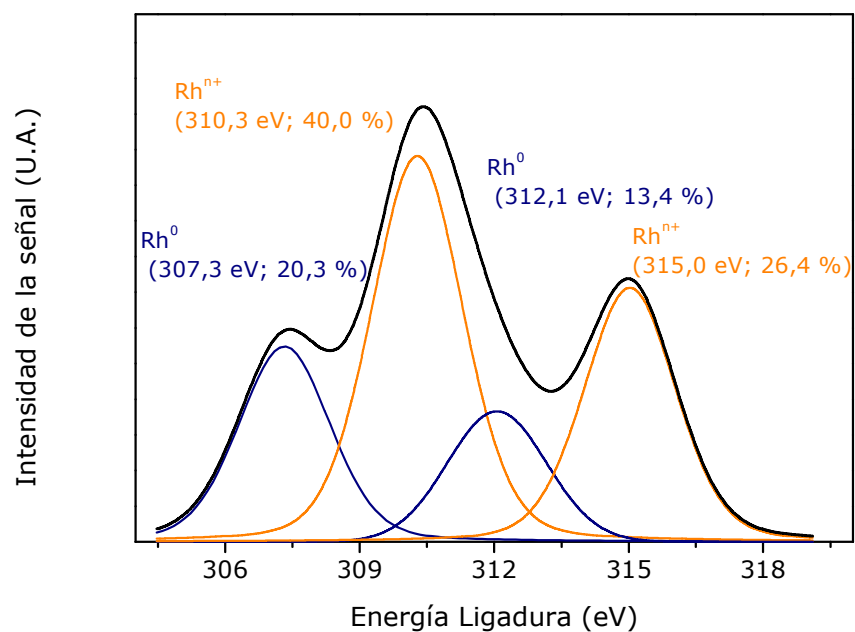


Figura I.7. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Rh 3d del catalizador de Rh/CA fresco.

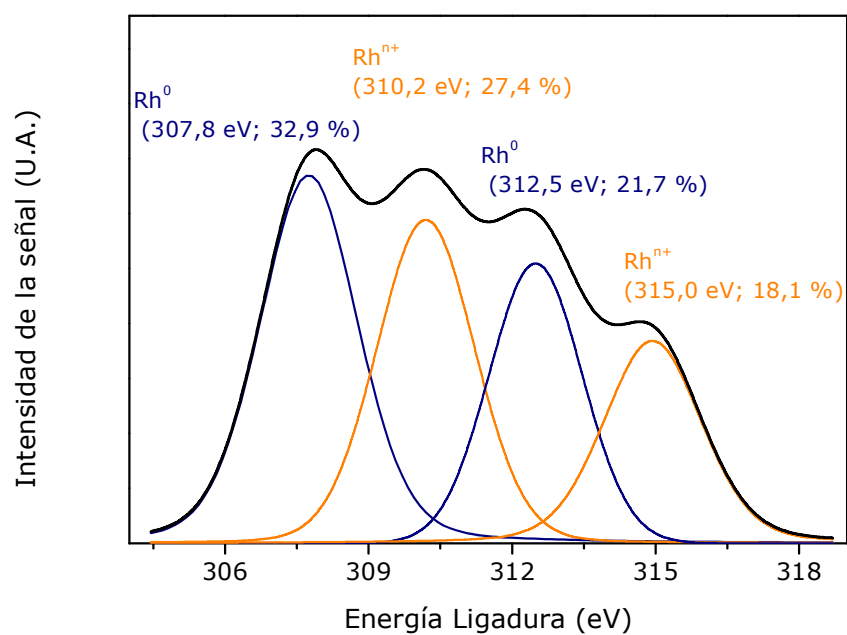


Figura I.8. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Rh 3d del catalizador de Rh/CA usado.

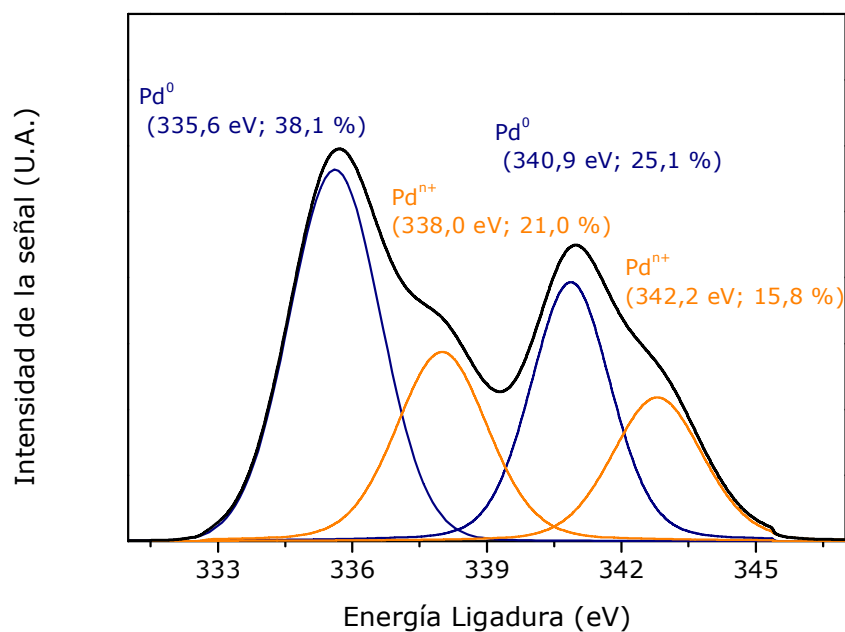


Figura I.9. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador de Pd/CA-P fresco.

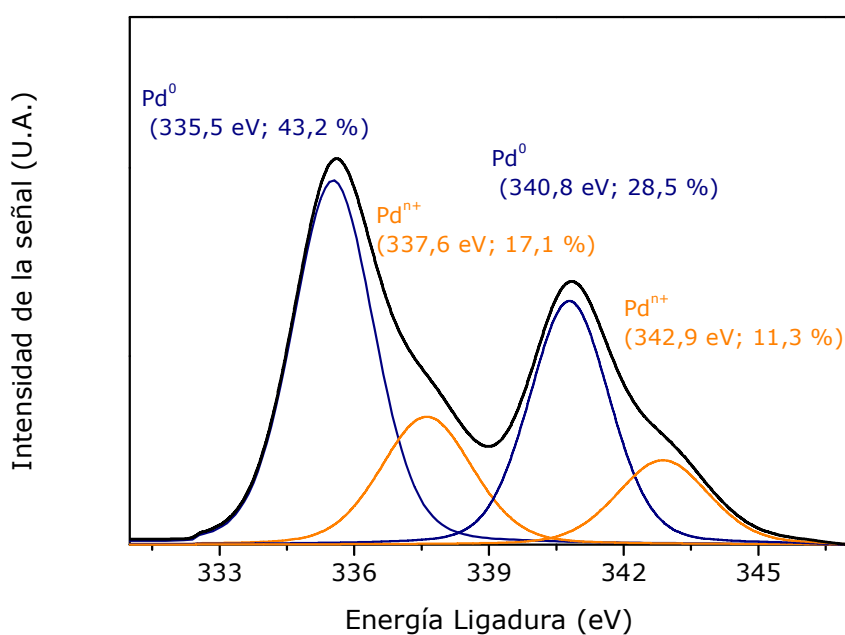


Figura I.10. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador de Pd/CA-P usado.

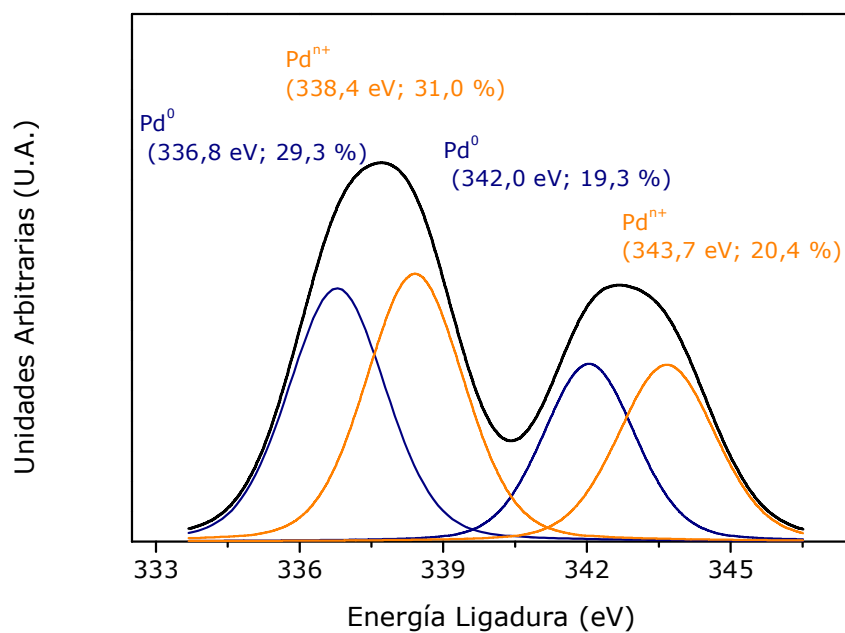


Figura I.11. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador de Pd/CA-P_N fresco.

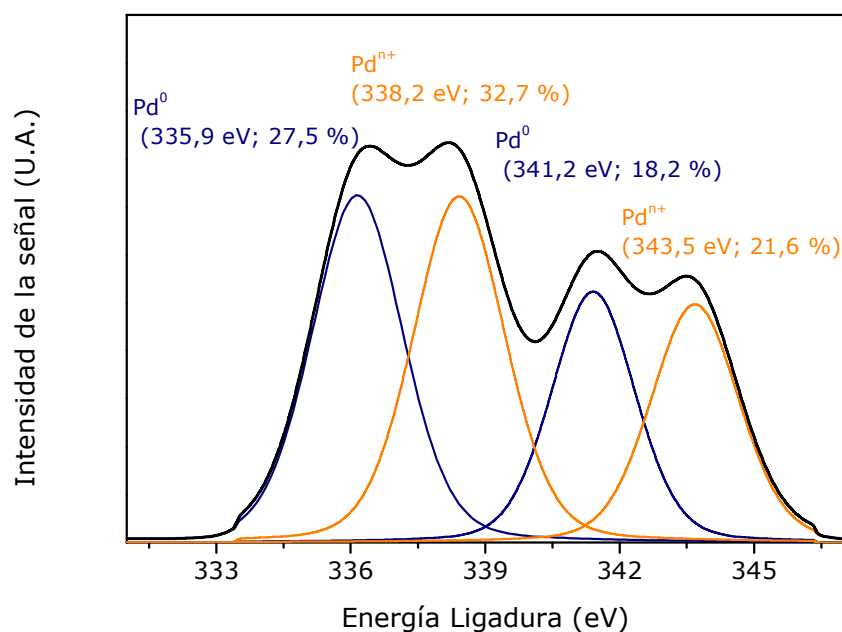


Figura I.12. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Pd 3d del catalizador de Pd/CA-P_N usado.

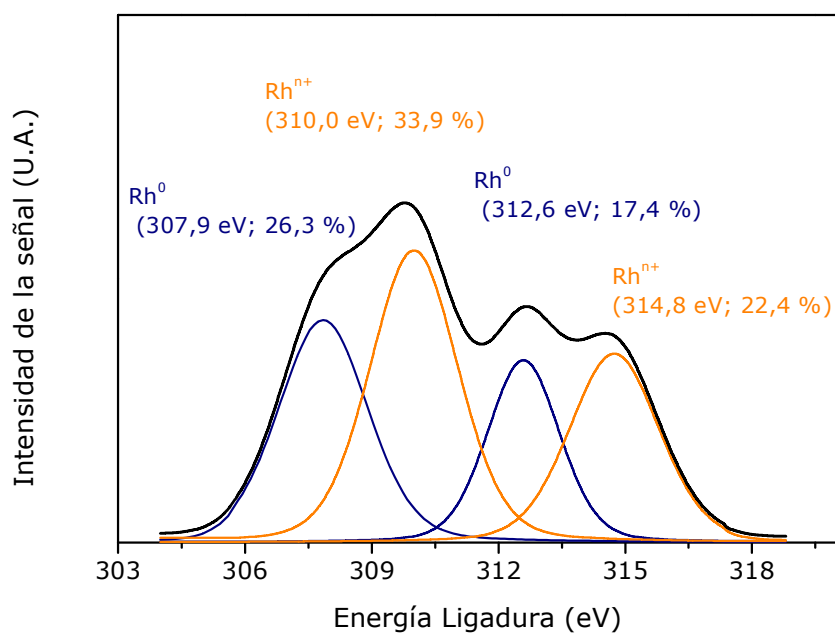


Figura I.13. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Rh 3d del catalizador de Rh/CA-P fresco.

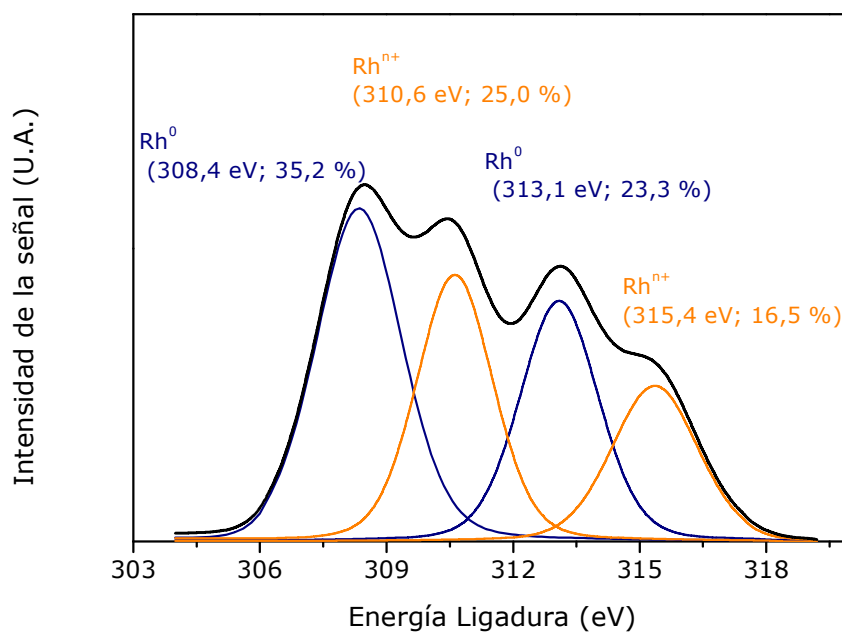


Figura I.14. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Rh 3d del catalizador de Rh/CA-P usado.

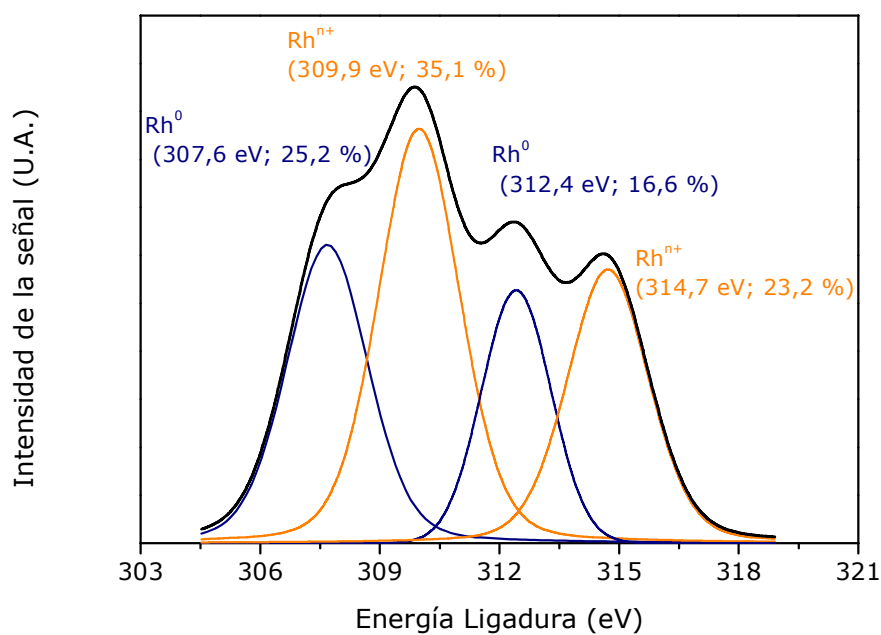


Figura I.15. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Rh 3d del catalizador de Rh/CA-P_N fresco.

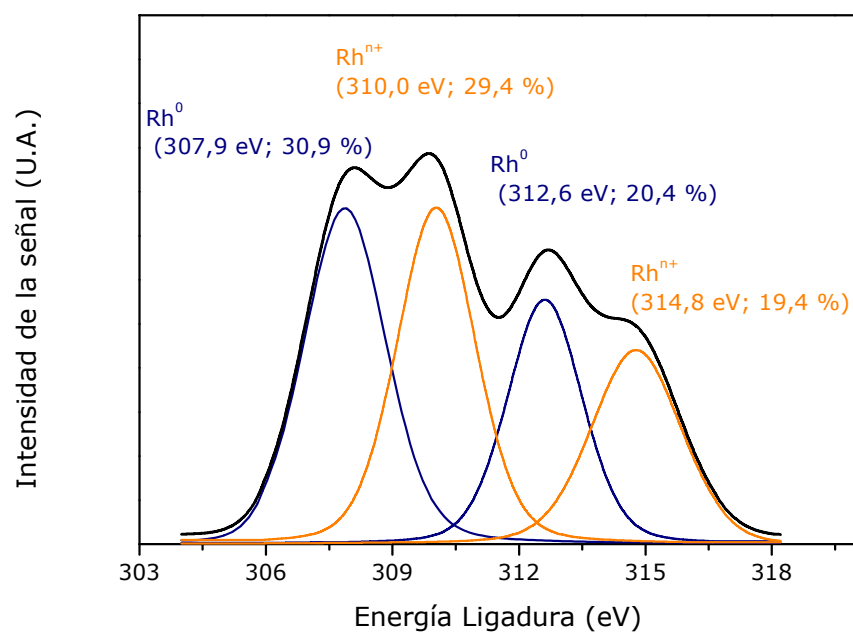


Figura I.16. Deconvolución de la región espectral correspondiente al Rh 3d del catalizador de Rh/CA-P_N usado.

ANEXO II

ANEXO II.

REDUCCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA DE LOS CATALIZADORES ESTUDIADOS

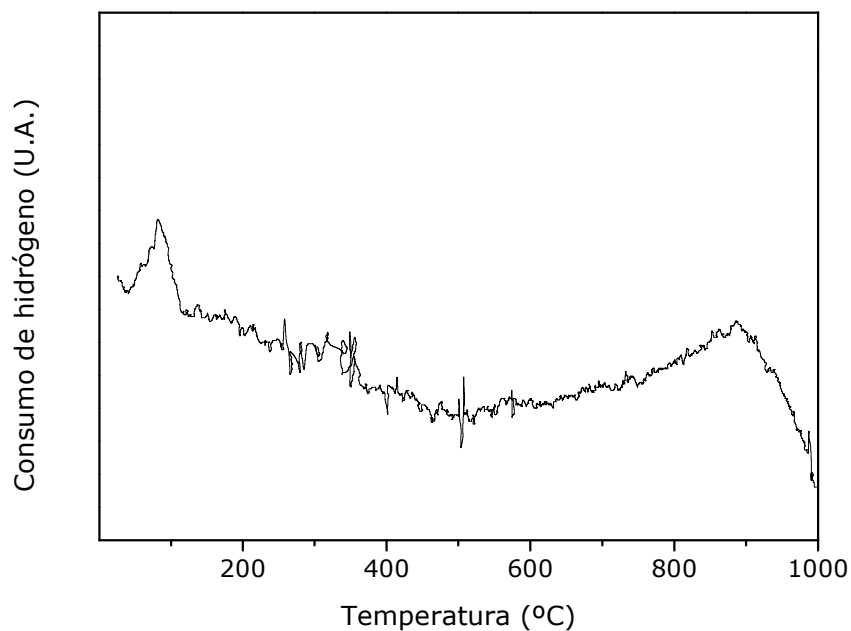


Figura II.1. Perfil de reducción térmica programada del catalizador de Pd/Al₂O₃.

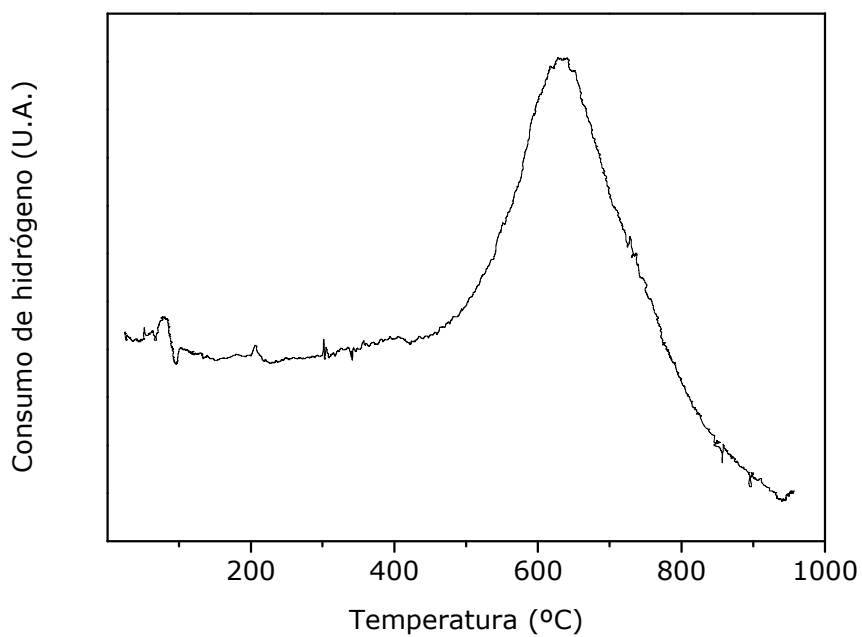


Figura II.2. Perfil de reducción térmica programada del catalizador de Pd/CA.

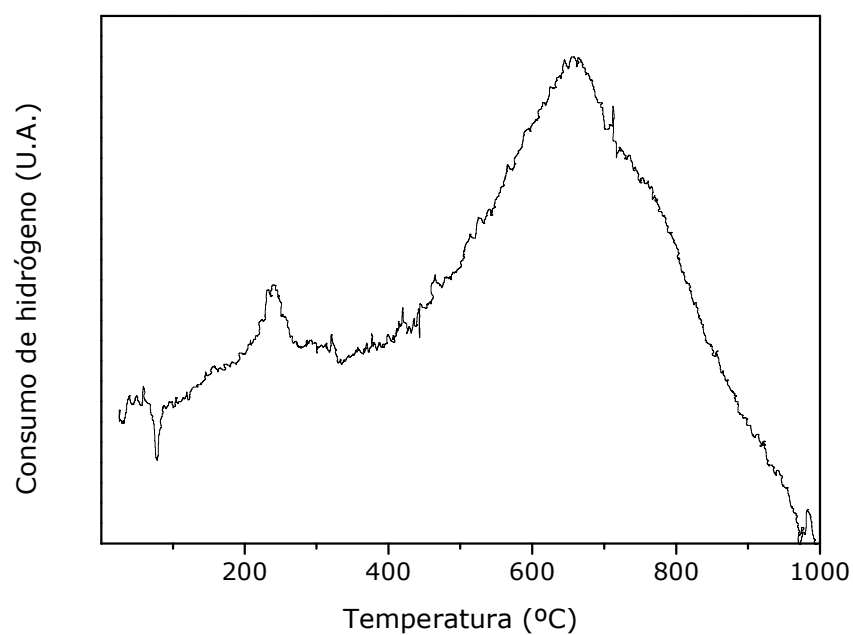


Figura II.3. Perfil de reducción térmica programada del catalizador de Pd/CA-P.

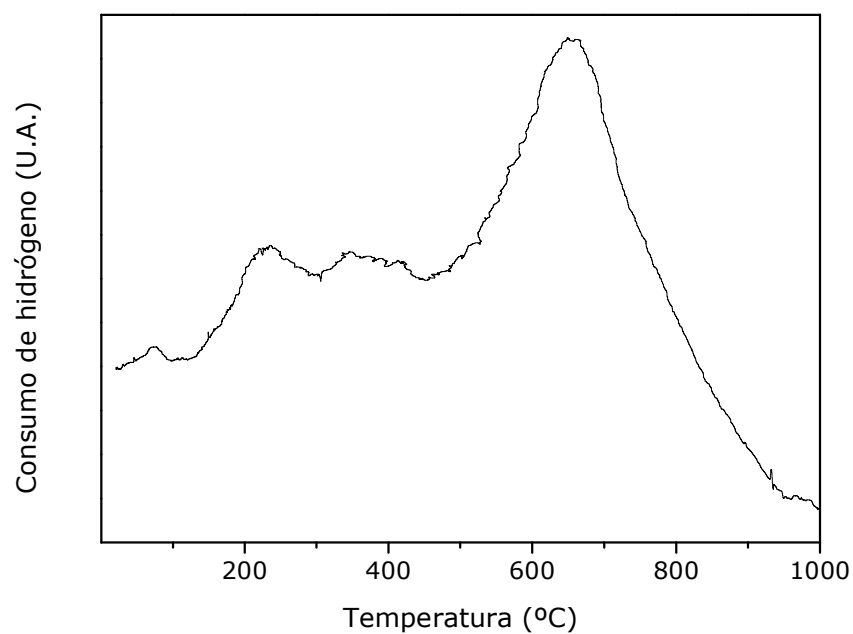


Figura II.4. Perfil de reducción térmica programada del catalizador de Pd/CA-P_N.

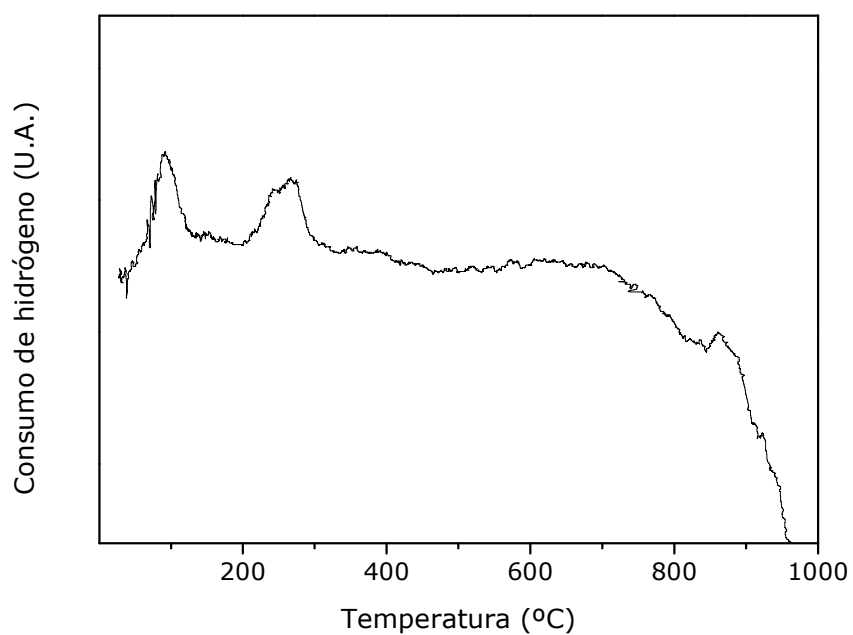


Figura II.5. Perfil de reducción térmica programada del catalizador de Rh/Al₂O₃.

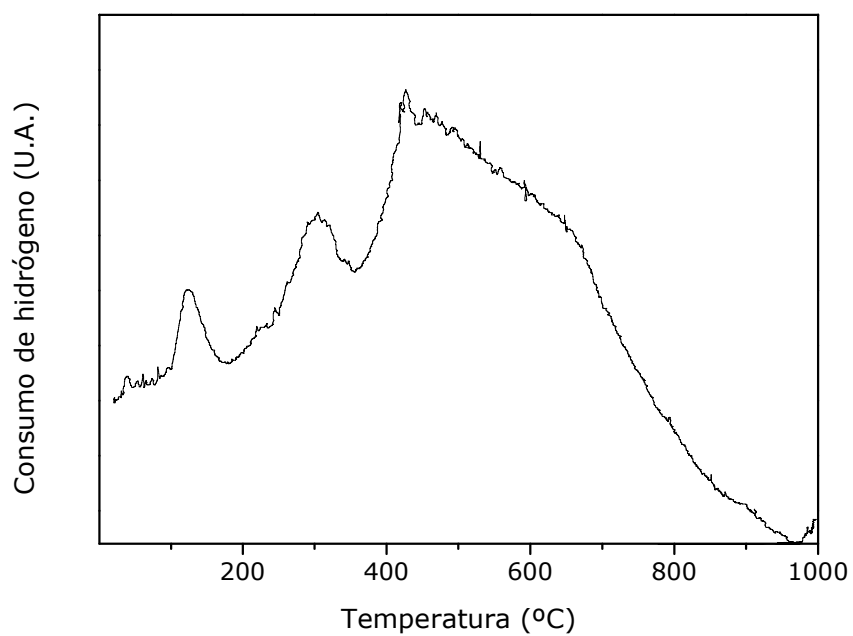


Figura II.6. Perfil de reducción térmica programada del catalizador de Rh/CA.

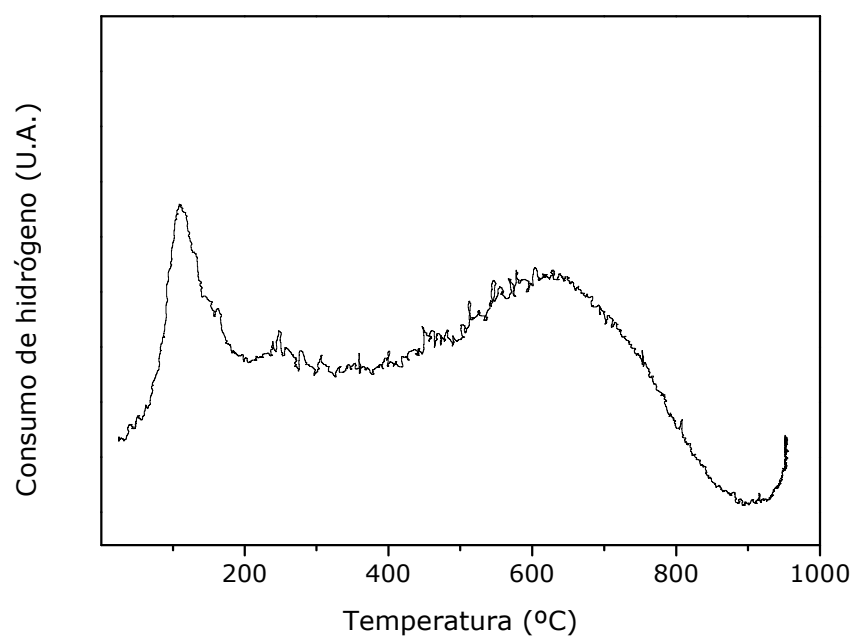


Figura II.7. Perfil de reducción térmica programada del catalizador de Rh/CA-P.

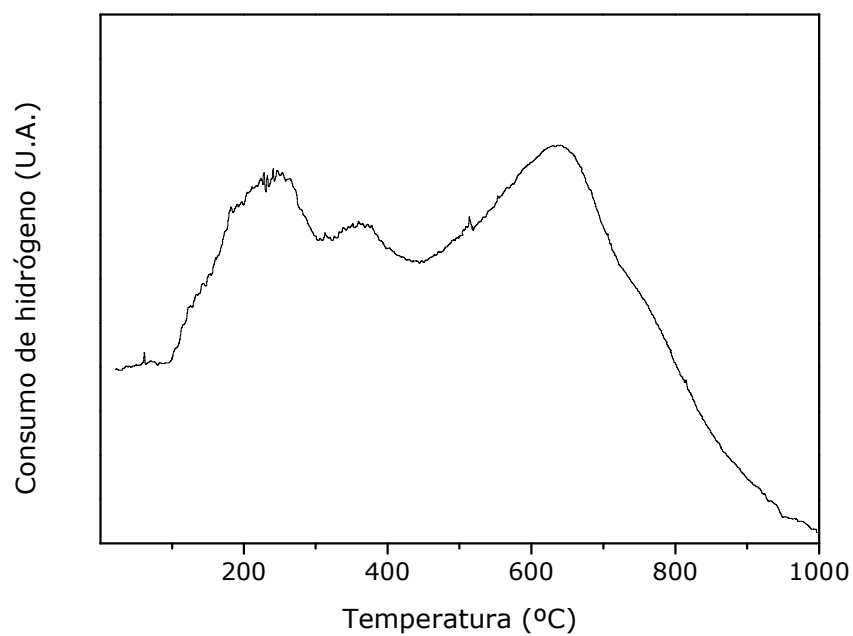


Figura II.8. Perfil de reducción térmica programada del catalizador de Rh/CA-P_N.